Die

’19. Internationale Baustofftagung’

wird vom F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde
der Bauhaus-Universität Weimar veranstaltet.

Danksagung

Der Veranstalter bedankt sich für die vielfältige und freundliche Unterstützung (Stand 30.06.2015) bei:

- Deutsche Forschungsgemeinschaft
- Zementwerke Karsdorf, Wössingen und Sötenich
- CEMEX Deutschland AG
- HeidelbergCement AG
- Deutsche Bauchemie e.V.
- Jungbunzlauer International AG
- Bauhaus Weiterbildungsakademie Weimar e.V.

F.A. Finger – Institut für Baustoffkunde

Bauhaus – Universität Weimar



19. Internationale Baustofftagung

16. – 18. September 2015

Weimar

Bundesrepublik Deutschland

TAGUNGSBERICHT – BAND 2

Vorbemerkung

Leider wurde der vorgegebene Termin zur Einsendung der Vortragsmanuskripte in einigen Fällen nicht eingehalten. Um diese dennoch in den Tagungsbericht aufzunehmen waren wir deshalb angehalten, die Vorträge nicht nur in ihrer Vortragsfolge sondern auch entsprechend ihrem zeitlichen Eingang zu bearbeiten.

Das Inhaltsverzeichnis ist aus diesem Grunde thematisch gegliedert und erleichtert Ihnen somit das Auffinden sachlich relevanter Vortragsmanuskripte.

Wir hoffen auf Ihr Verständnis für diese Entscheidung des Tagungskomitees.

* * *

Im Tagungsbericht sind alle termingerecht eingegangenen Beiträge abgedruckt. Die im Inhaltsverzeichnis angeführte Abkürzung

"n.e." = nicht eingereicht

bedeutet, dass der angemeldete Vortrag zurückgezogen wurde oder nicht termingerecht (31. Mai 2015) im Tagungsbüro vorlag.

Für den Inhalt der abgedruckten Beiträge sind ausschließlich die Autoren verantwortlich.

* * *

Das Inhaltsverzeichnis entnehmen Sie bitte ausschließlich dem Tagungsband 1.

Herausgeber:

F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde
Prof. Dr.-Ing. H.-M. Ludwig

Redaktion:

Dr.-Ing. H.-B. Fischer, C. Boden, M. Neugebauer

Bezugsmöglichkeiten:

Der Tagungsbericht in zwei Bänden ist zum Preis von insgesamt

200,- €

(inklusive Versandkostenanteil und Verrechnungsspesenpauschale für ausländische Interessenten) über folgende Anschrift zu erwerben:

Dr. H.-B. Fischer
Bauhaus-Universität
FIB
D - 99421 Weimar

oder

ibausil-office@uni-weimar.de

19. Internationale Baustofftagung, Tagungsbericht
Band 1 - 1500 Seiten
Band 2 - 1512 Seien

Auflage: 700 Exemplare
Redaktionsschluss: 15. Juli 2015

F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde,
Bauhaus-Universität Weimar, D – 99421 Weimar

ISBN 978-3-00-050225-5

INHALTSVERZEICHNIS

Plenarvorträge /. *Plenary lessons*

Hauptvorträge

HV 06 *Heinz, D., Urbonas, L.*
Modifizierung zementgebundener Baustoffe durch gezielte Carbonatisierung

HV 07 *Bellmann, F., Sowoidnich, T., Ludwig, H.-M.*
Modellierung der Hydratationskinetik

HV 08 *Nonat A.*
Thermodynamic Modelling of C-S-H Composition in Neat and Blended Cement Pastes

HV 09 *Hummel, H.-U.*
Gipsplatten mit Mehrwert – auf dem Weg zum intelligenten Baustoff

n.e. HV 10 *Fischer, H.-B., Nowak, S.; Riechert, Chr.; Klemm, N*
Gips und Wasser*

HV 11 *Skibsted, J., Dai, Z., Rasmussen, K. E., Garg, N.*
Thermal Activation and Pozzolanic Reactivity of Calcined Clay Minerals for Applications in Portland Cement Blends

HV 12 *Wolfgang Dienemann, Mohsen Ben Haha*
Belite Calcium sulfoaluminate Ternesite (BCT) - a new alternative binder concept

HV 13 *Bertola, F., Canonico, F., Buzzi, L., Carsana, M., Bertolini, L.*
Steel corrosion behaviour in real-size concrete elements prepared with sulpho-aluminate cements

HV 14 *Möser, B.; Rößler, C.; Ludwig, H.-M.*
Application of Electron Backscatter Diffraction in the SEM to characterize the microstructure of quartz with respect to ASR risk

HV 15 *Müller, H. S., Djuric, Z., Haist, M., Sester, J., Hardy, E. H.*
Frost-attack on concrete – New findings on the mechanisms and prognosis of the degradation process
Frostangriff auf Beton – Neue Erkenntnisse zu den Mechanismen und zur Prognose des Schädigungsprozesses

HV 16 *S. Lorencik, G. Quercia, A. Lazaro, Q. Yu, H.J.H. Brouwers*
Applications of nano-ingredients in building materials

n.e. HV17 *Middendorf, B.; Schmidt, M.*
Ultra-Hochleistungsbetone – Eigenschaften und Perspektiven

HV 18 *Breitenbücher, R.*
Instandsetzung von Fahrbahnen mit Beton

HV19 *Osburg, A.; Flohr, A.; Schirmer, U.*
Kunststoffmodifizierte Mörtel und Betone – Langzeiterfahrungen und neuste Erkenntnisse

HV 20 *P. Krivenko, O. Petropavlovskii, V. Pushkar, S. Lakusta*
Freeze-thaw and freeze-deicing salt attack on alkali-activated slag cement concrete: problems and solutions

HV 21 *Lily Grimshaw , Nicole Dufalla , Donald Janssen and Julie Vandenbossche*
Field verification - Characterizing waste concrete fines for re-use in concrete mix water

HV 22 *Wolfgang Brameshuber*
Kurzfasern und Textilbeton - Neue Erkenntnisse

HV 26 *Lessowik, W.S.*
Geonik. Geomimetik als Grundlage für die Synthese von intelligent Bauverbundwerkstoffen

HV 27 *Wang , R. ; Wang,; Wang, ; Wang,; Wang, G.Y.; Y.;.Y.; Wang, P.M.*
Research Progress of Polymer-modified Cement

HV 28 *Chartschenko I.J., Krivtschun S.A., Bashenov M.I., Chartschenko A.I.*
Struktur und Eigenschaften von Bodenbeton auf der Basis modifizierter Feinstbindemittel

HV 29 *Westphal, T., Bier, Th. A.*
About examination of in-situ XRD data by multivariate statistics and representation of heat flow and length change by these data

Vorträge

1 Anorganische Bindemittel

10-01 *Knöpfelmacher, A.; Rickert, J.*
Influence of increased alternative fuel use on clinker composition, microstructure and clinker melt viscosity

10-02 *Dr.-Ing. A. Ehrenberg; Dr.-Ing. V. Feldrappe; Dr.-Ing. D. Mudersbach; M.Sc. D. Algermissen*
Die Verwendung von Elektroofenschlacke für hochwertige Bindemittel

10-03 *Prof. Dr. Paul Lörke*
Gründe zur verbesserten Wärmeübertragung bei extrem groben Rohmischungen

10-04 *Pierkes, R.; Rickert, J.*
Automated quantitative XRD - a tool for cement quality control

n.e. 10-05 *Reformat, M.; Ludwig, H.-M.*
Mechanochemical activation of tricalcium silicate

10-06 *André Bätz, Holger Wulfert, Paul Erwerth, Andreas Schiffers, Andreas Jungmann, Dirk van Mechelen*
Selective comminution of concrete waste and recovery of the concrete constituents in a grinding-drying process

n.e. 12-03 *Wilke, D.; Hermerschmidt, W.; Budelmann, H.*
Vergleich von Methoden zur Messung des Hydratationsfortschritts in Beton, Mörtel und Zementleim

n.e. 12-04 *Ectors, D.; Goetz-Neunhoeffer, F.; Hergeth, W.D.; Dietrich, U.; Neubauer, J.*
1H-TD-NMR a valuable complementary method for the study of cement hydration and organic additives

n.e. 12-05 *Goetz-Neunhoeffer, F.; Klaus, S.M.; Hüller, F.; Neubauer, J.*
Basic data on hydration of CA and CA2 – parameters are leading to the best performance of the cement?

12-06 *Fryda, H.; Berger, S.; Niepmann, D.; Kwasny-Echterhagen, R.*
Impact of calcium sulphate type on hydration and properties of ettringite systems

12-07 *Gang Dong, Wensheng Zhang, Hongtao Zhang, Jiayuan Ye, Hongxia Wang*
Determination of degree of reaction of fly ash and slag in composite cement pastes

n.e. 12-08 *Echt, .T.; Ertel, , L.; Plank, J.*
Einfluss von Temperatur und Druck auf die Hydratation von Oil Well - Zement

12-09 *Meier, M. R., Rinkenburger, A., Plank, J.*
Einfluss von Mikro-Gravitation auf die ersten Sekunden der Zement-Hydratation

12-10 *Meier, M. R., Plank, J.*
Einfluss der Alterung von Zement und Klinkerphasen auf die Wirkung und das Adsorptionsverhalten von Polycarboxylat-Fließmitteln

12-11 *Herterich, J., Black, L., Richardson, I.*
Microstructure and Phase Assemblage of Low-Clinker Cements during Early Stages of Carbonation

12-12 Xu Linglin, Wang Peiming, Zhang Guofang, Yang Xiaojie, Wu Kai
Influence of Calcium Sulfate on the Hydration of Portland Cement-Calcium Sulfoaluminate Cement Blends

12-13 *Gründel, H.; Ludwig, H.-M.; Geisenhanslüke, C.; Müller, M.*
Einfluss der Zusammensetzung von Portlandzementklinker und Sulfatträger auf das Erstarrungsverhalten von Spritzbeton

12-14 *Baquerizo, L., Matschei, T., Scrivener, K.*
Impact of water activity on the stability of systems containing ettringite

12-15 *M. Schmid, C. Pichler, A. Saxer, A. Reinisch und R. Lackner*
Vergleich verschiedener Reifegradkonzepte zur Prognose der Festigkeitsentwicklung von Betonbauteilen

n.e. 12-16 *Gabidullin, M.; Rakhimov, R.Z.; Huzin, A.F.; Gabidullin, B.M.*
Structure formation of cement stone modified by multiwall carbon nanotubes

12-17 *Sanytsky, M.*
Mechanisms of cement minerals dissolution

12-18 *Christof Schröfl, Martina Götze, Detlef Krug, Christoph Wenderdel, Simone Hempel, Ina Noack, Viktor Mechtcherine*
Hydratation und Gefügemorphologie in zementgebundener Spanplatte

12-19 *Müller, T.; Trettin, R.*
Carbonatisierung an der Grenzfläche ‘Calciumhydroxidlösung/Luft‘

12-20 *Kunther, W., Ferreiro, S., Skibsted, J.*
Does the chemical composition of the C-S-H phase influence the strength of cementitious materials?

12-21 *D. Zimmer, K. Droll, M. Paul*
Einfluss von Additiven bei der Hüttensandmahlung auf die Frühfestigkeit und Hydratation von Hochofenzementen

12-22 *Christiane Rößler, Bernd Möser, Horst-Michael Ludwig*
Characterization of cement microstructure by calculation of phase distribution maps from SEM-EDX mappings

12-23 *Westphal, T., Bier, Th. A.*
About examination of in-situ XRD data by multivariate statistics and representation of heat flow and length change by these data

12-24 *Jin, Y., Stephan, D.*
Hydration kinetics of Portland cement in the presence of vinyl-acetate ethylene polymer dispersions: divergent influence of polyvinyl alcohol and the copolymer

12-25 Holger Kletti, Annett Isserstedt, Angela Eckart, Benjamin Wolf, Horst-Michael Ludwig
Differenzierte Quantifizierung röntgenamorpher Phasen mittels PONKCS in praxisnahen Labormischungen

12-26 *Angela Eckart, Horst-Michael Ludwig*
Reduzierung der Ettringit- und Thaumasitbildung im Zementstein durch die Einwirkung von Kieselsäureestern

13-01 *Wetzel, A., Arend, J., Middendorf, B.*
In-Situ-Experimente zum Adsorptionsvermögen von Fließ-mitteln auf Zusatzstoffen mittels Fluoreszenz-Mikroskopie und Laser-Scanning-Mikroskopie

13-02 *Sowoidnich, Th., Rößler, Chr., Ludwig, H.-M.*
Solubility of C-S-H phases and portlandite in the presence of superplasticizers

14-07 *Riechert, C.; Fischer, H.-B.*
Glaskorrosion in modifizierten Calciumsulfat-Bindemittel-systemen

14-08 *Lenz D., Knoerr W, Koelbig S, Fischer H-B, Kothe U.*
Alternative set retarders for gypsum spray plaster – Replacement of (L)-tartaric acid by set retarders based on sodium gluconate and glucono-delta-lactone - results from lab and applications tests

14-09 *Bakhramov, O., Kaps, Ch., Samigov, N., Nizomov, T.*
Untersuchungen zur Feuchtebestimmung in einem Calciumsulfat-Estrich und einem Zement-Mörtel mittels lichtoptischer Feuchtesensoren

15-01 *Funke, H. L.; Gelbrich, S*
Alkalisch aktivierte Bindemittel zur Generierung von faserverstärkten Vergussmassen

15-02 *Krivenko P., Cao H., Kovalchuk O., Weng L., Petropavlovskii O.*
Special hybrid alkali activated cements for immobilization of salt concentrates of low-level radioactive wastes

15-03 *Schneider, N., Stephan, D.*
Langzeitverzögerung von Hüttensandmehl und dessen Wiederanregung

15-04 *Xhaferri, E; Bier, T. - A.*
The influence of the mechanical process, curing condition andactivator content in slag-activated binders

n.e. 15-05 *Nelubova V.V.; Strokova, V.V.; Bondarenko, D.O.*
Peciliarities of Composite Binders with Application of Technogenic Components

15-06 *Badanoiu A., Al Saadi T.H.A., Stoleriu S., Voicu G.*
Preparation and characterization of foamed geopolymers from waste glass

15-07 *Tulaganov A.A., Kamilov Kh.Kh., Muhamedbaev Ag.A., Khasanova M.K., Nisomov T.A.*
Einfluss der Schaummittel auf die Eigenschaften von ungebrannten Alkalibindemitteln

15-08 *E. Kavalerova, P. Krivenko*
Progress on the new way of standardisation in Ukraine of alkali activated materials

15-09 *Charchenko A.I, Sugkojev S.A., Charchenko I.J.*
Kompositbindemittel fur Hochdruckinjektionen bei wassegesätigten Boden

16-01 *A. Schöler, B. Lothenbach, F. Winnefeld, M. Ben Haha, M. Zajac*
Einfluss der chemischen Zusammensetzung der Glasphase von Zementersatzstoffen (SCMs) auf deren Auflösungsverhalten und Reaktivität

2 Betone und Betondauerhaftigkeit

20-01 *Wachsmann, A., Krauss, H.-W., Budelmann, H.*
Technische und ökologische Leistungsfähigkeit von Betonen mit hohen Zusatzstoffgehalten

20-02 *Nobis, C., Vollpracht, A., Brameshuber, W.*
Die Anwendung von Hüttensandmehl als Betonzusatzstoff: Das k-Wert-Konzept der DIN EN 206

20-03 *Horsch, J., Vollpracht, A., Spanka, G., Rickert, J.*
Influences of testing conditions on the leaching of trace elements

20-04 *J. Juhart, G.A. David, C. Nickel, G. Fischer, F. Mittermayr*
Ökologische Optimierung von Beton mit inerten Mikro- und Eco-Füllern

20-05 *Kai Wu, Huisheng Shi, Geert De Schutter, Linglin Xu*
Investigation on microstuctural features of ITZ of Portland cement, slag and limestone filler blended mortars

n.e. 20-06 *Plugin, A. A.; Plugin, A.N.; Plugin, D.A.*
New destructive forces caused by excessive charges and electric fields of the Earth and mechanisms of their influence on the properties of reinforcement pieces, reinforced concrete structures, soils stability

n.e. 20-07 *Strokova, V.; Botsman, L.; Ogurtsova, Y.*
Modification of cement-sand matrix with active aggregate based silicate raw materials

20-08 *Hermerschmidt, W., Budelmann, H.*
Materialmodelle zur gekoppelten Beschreibung der Wärmefreisetzung, Festigkeit und Viskoelastizität erhärtenden Betons

20-09 *Remus, R., Rößler, C., Orben, J., Ludwig, H.-M.*
Powerultraschall zur Steigerung der Betonfrühfestigkeiten

20-10 *Lowke D., Weger D., Henke K., Talke D., Winter S., Gehlen C.*
3D-Drucken von Betonbauteilen durch selektives Binden mit calciumsilikatbasierten Zementen – Erste Ergebnisse zu betontechnologischen und verfahrenstechnischen Einflüssen

20-11 *Hainer, S.; Proske, T.; Graubner, C.-A.*
Modell zur Vorhersage der Karbonatisierungstiefe von klinkerreduzierten Betonen

20-12 *Matschei, T., Leal da Silva, W.R., Priyadarshana, T., Amunuthuduwa, N.and Šmilauer, V.*
Holcim ConTemp™ – Predicting mass concrete thermal behavior based on multiscale FEM analysis

20-13 *Arend, J., Wetzel, A., Middendorf, B.*
DysCrete – Solarenergie aus Betonfassaden

20-14 *D.M.A. Huiskes, A. Keulen, Q.L. Yu, H.J.H. Brouwers*
Design and performance evaluation of ultra-lightweight geopolymer concrete

n.e. 20-15 *Ehrlich, N.*
Planung, Konstruktion und Bau von Stadt- und Landstraßen aus Beton

21-01 *Neunzig, C., Schmidt, S., Jasper, D., Schulleri, R., Brameshuber, W., Brecher, C.*
Zementgebundener Beton unter hochdynamischer

21-02 *Moffatt, J.S., Haist, M., Stiefel, S., Müller, H.S.*
Probabilistic Mix-Design Methods as Basis for the Development of Robust Cement-Reduced High-Performance Concretes
Probabilistischer Mischungsentwurf als Grundlage robuster, zementreduzierter Hochleistungsbetone

21-03 *Dr.-Ing. Patrick Schäffel, Dr.-Ing. Sebastian Palm, Daniel Schempershofe*
Vergussmörtel zur Ringraumverfüllung von Off-Shore Windenergie anlagen – Erkenntnisse aus Zulassungsuntersuchungen

21-04 *Waida, S., Bier, Th.A.*
Einfluss von Fließmitteln auf das Erstarrungsverhalten hoch-fester Mörtel

21-05 *Schmidt, M.; Scheffler, B.; Piotrowski, S.*
Multifunktionale und lärmmindernde Betondecken aus UHPC - Material, Bemessung und Konstruktionsmethoden

21-06 *Piotrowski, S.; Wetzel, A.; Umbach, C.; Middendorf, B.*
Vorsatzbetonschichten für Terrassenplatten aus ultrahochfestem Beton mit einem Wasser/Bindemittel-Wert von 0,40

21-07 *Butters, V.; Kowald, D.; Mahjoori, T.; Trettin, R.*
Wechselwirkungen von oberflächenmodifizierten Carbon Nanotubes mit zementären Bindemittelsystemen

21-08 *Yu, R.; Spiesz, P.; Brouwers, H.J.H.*
Dynamic performance of a sustainable Ultra-High Performance Fibre Reinforced Concrete (UHPFRC) under high velocity projectile impact

22-01 *Lohaus L., Cotardo, D., Abebe Y. A.*
Methoden zur Quantifizierung last- und zeitabhängiger rheologischer Eigenschaften von Leimen mittels Rotationsviskosimeter

. 22-02 *Kränkel, Th.; Lowke, D.; Gehlen, Chr.*
Entwicklung hochthixotroper SVB zur Herstellung oberflächengeneigter Betonstrukturen

22-03 *Farid Van Der Vurst, Steffen Grünewald, and Geert De Schutter*
The Positive and Negative Influences of VMA's on the Robustness of Fresh Self-Compacting Concrete

25-03 *Zhang, G. F.; Wei, M. Y.; Wang, P. M.*
The Effects of Hydroxymethyl Cellulose on the Hydration of Tricalcium Silicate Highlighted by Thermal Analysis

25-04 *Flohr, A.; Osburg, A.*
Der Einfluss von Polymermodifikationen auf das Verformungs- und Bruchverhalten von Beton

25-05 *Abduholiqov, A.A.*
The future of use of thermoplastic materials for modification of concrete

25-06 *ZHAO, Q. L.; ZHANG, D.; ZHANG, Y. L.; LIU, C. Q.; Chen, X.*
Characterization of Welan Gum and Its Application in Building Materials

27-01 *Özkan, H., Reinhardt, H.-W., Mielich, O.*
Erste Prüfergebnisse zum Kriechverhalten von AKR-geschädigtem Beton

27-02 *Mielich, O., Reinhardt, H.W., Garrecht, H., Giebson, C., Seyfarth, K., Ludwig, H.-M.*
Mechanische Betoneigenschaften als weiteres Bewertungskriterium bei AKR-Performance-Prüfungen

27-03 *Fischer, K.; Urbonas, L.; Heinz, D.*
Reaktionsverhalten granitischer Gesteinskörnungen in Beton unter AKR beschleunigenden Bedingungen in Laborprüf-verfahren

27-04 *Osterhus, L., Dombrowski, C., Schmidt-Döhl, F.*
Löslichkeitsuntersuchungen zur schnellen Beurteilung der Alkalireaktivität von Gesteinskörnungen

27-05 *R.Tänzer, D. Stephan*
AKR-Beständigkeit alkalisch aktivierter Hüttensande - Einfluss der Aktivatorzusammensetzung

27-06 *Reschke, Th., Seyfarth, K., Giebson, C., Ludwig, H.-M.*
Vermeidung einer betonschädigenden AKR bei langlebigen Wasserbauwerken

27-07 *Sorvacheva Y., Petrova T., Chistiakov E.*
Alkali-silica reaction problems in Russian Federation

n.e. 27-08 *Borchers, I.; Müller, Chr.*
11 Jahre Freilagerungsversuche des EU PARTNER Projekts – Erfahrungen mit Laborprüfverfahren zur Bewertung der Alkaliempfindlichkeit von Gesteinskörnungen im Vergleich zu Freilagerungsversuchen

27-09 *Breitenbücher, R.*
AKR unter kombinierten Einwirkungen – Gesamtüberblick die DFG-Forschergruppe FOR 1498

	27-10	*Giebson, C., Dietsch, S., Seyfarth, K., Ludwig, H.-M.* AKR unter kombinierten Einwirkungen – Vorgänge im Gesteinskorn
	27-11	*Przondziono, R., Breitenbücher, R.* AKR unter kombinierten Einwirkungen – Degradation und Alkalieintrag
	27-12	*Weise, F., Voland, K., Meng, B.* AKR unter kombinierten Einwirkungen – Rissbildungs- und Transportmechanismen
	27-13	*Meschke, G., Timothy, J.J., Nguyen, M.N., Hofmann, M.* AKR unter kombinierten Einwirkungen – Numerische Modellierung
	27-14	*Wiedmann, A., Kotan, E., Müller, H. S.* AKR unter kombinierten Einwirkungen – Schadensentwicklung in Betonfahrbahnen
	28-01	*H. Y. Ghorab, M. Rizk, D. Herfort, Y. A. Osman* On the chemistry of thaumasite formation
	28-02	*Rezvani, M.; u.a.* Durability of eco-friendly concretes in sulfate environments
n.e.	29-01	*Thiel, Ch.; Beddoe, R.E.; Gehlen, Chr.* Effect of Preconditioning and CO2 Pressure on Accelerated Carbonation
	29-02	*Kerschl, C., Brameshuber, W.* Einfluss der Sandsieblinie auf den Luftporengehalt und Frostwiderstand von Beton
	29-03	*Peyerl, M.; Krispel, St.* Auswirkungen von Herstellungsparametern auf die Frost-Tausalzbeständigkeit von Betonfahrbahndecken
	29-04	*Hilbig, H., Löhr, E., Gutberlet, T., Beddoe, R.E.* Einfluss aluminiumhaltiger Zusatzstoffe auf die Struktur und Festigkeit der korrodierten Schicht von Beton beim Säureangriff
	29-05	*Dr.-Ing. Sebastian Palm, Dr.-Ing. Christoph Müller, Prof. Dr. Albrecht Wolter* Hydratationsgrad basierte Kennwerte zur Vorhersage der Dauerhaftigkeit von Beton
n.e.	29-06	*Hidenobu Tokushige; Wataru Eisu* Internal and Surface Damage of Porous Concrete Containing Natural Zeolite Subjected to Freezing and Thawing Action
	29-07	*Michael Vogel, Juan P. Osman-Letelier and Harald S. Müller* Innovative Method for Probabilistic Service Life Design of Concrete Structures exposed to combined actions

3 Wandbaustoffe / Bauwerkserhaltung / Recycling

30-08 *Nguyen, L.; Schmidt-Döhl, F.*
Betoninstandsetzung unter Wasser - Mörtelentwicklung und Applikationstechniken

30-09 *Egloffstein, P., Simon, W.*
Formulierter Kalk –Grundlagen und Anwendungen in der historischen Bauwerksinstandsetzung

30-10 *Lorencik, S., Yu, Q.L., Brouwers, H.J.H.*
Indoor air improvement by acrylic coating modified by carbon-doped titanium dioxide

30-11 *Zach, J., Hela, R., Sedlmajer, M., Novák, V., Petránek, V.*
Development of waterproof masonry structures for floods areas

31-01 *Kotan, E., Müller, H. S.*
Untersuchungen zum Ermüdungsverhalten von Sandstein – ein Beitrag zur Herleitung eines Prognosemodells für die Verwitterung von Sandstein

31-02 *Zier, H.-W., Dreuse, H.*
Leitfaden für die Auswahl von Mörteln zur Verfugung von Natursteinmauerwerk

33-01 *Eden W., Middendorf, B*
Optimierung des Kalksandsteingefüges

34-01 *Leonovich S.N., Sviridov D.V., Schukin G.L., Radyukevich P.I., Belanovich A.L., Savenko V.P., Karpushenkov S.A.*
Composition of dry mixes for non-autoclaved foam concrete natural curing

34-02 *Krämer, C., Schauerte, M., Kowald, T., Trettin, R.*
CNT-stabilisierte Ultrahochleistungsschaumbetone

34-03 *Schumacher, K.; Trettin, R.*
Fasermodifizierter Schaumbeton

35-01 *Neubauer, J.; Breckwoldt, J.; Menz, S.*
Eine neue Labormethode zur Bewertung von Celluloseethern und anderen Rheologieadditiven in Gipsputzen

35-02 *Takahashi, K., Bier, T.*
Effects of Mixing Periods and Mix Design Parameters on Reducing Early-age Shrinkage of Cement-based Mortars

37-01 *Weiß, A.; Ludwig, H.-M.*
Aufschluss von Betonen und anderen Verbundbaustoffen durch mikrowelleninduziertes Grenzflächenversagen

37-02 *Schnell, A, Rübner, K., Ludwig, H.-M.*
Herstellung von Leichtgranulaten aus mineralischen Reststoffen für die Anwendung in Leichtbetonen und Mörteln

Poster

1 Anorganische Bindemittel

P 1.01 *A. Artamonov, M. Garkavi, E. Kolodezhnaya, A. Nefedev, D. Kossov*
Processing of Surface-modified Mineral Flours Using Impact Centrifugal Mill

P 1.02 *Prof. Dr. Paul Lörke*
Homogenisierungsvermögen und thermisches Verhalten der extrem groben Rohmischung.

P1.03 *Lörke, P.; Röck, R.; Kleinschrodt, R.*
Besonderheiten des Phasenbestands des Klinkers aus der extrem groben Rohmischung

P 1.04 *T. Scholten, A. Blasig, A. Wolter*
Bewertung der Homogenität pulverförmiger Stoffe mittels µRFA

P 1.05 *Taimassov, B.T.; Khudyakova, T.M.; Alzhanova, A.Zh.; Gapparova, K.M.*
Research of Roasting Processes and a Microstructure of the Clinkers from Non-traditional Raw Materials and Industrial Waste Products

P 1.06 *Akramow E.M., Tulaganow A.A., Muchitdinow A.A., Nizomow T.A., Tulaganow B.A., Hodjaew S.S.*
Gegenwärtige Aspekte der Baustoffherstellung in der Republik Usbekistan

P 1.07 *Garkavi M.S., Artamonov A.V., Kolodezhnaya E.V., Khudovekova E.A.*
Low water requirement cements of centrifugal impact grinding

P 1.08 *Yildirim, H., Hainer, S., Hofmann, K., Proske, T., Graubner, C.-A., Albert, B.*
Carbonation of hydrated clinker phases

P 1.09 *Khudovekova E.A., Garkavi M.S.*
Influence of composition and structure of activator solution on the alkali-activated binder properties

P 1.10 *Markiv, T., Franus, W., Sobol, Kh., Blikharskyy, Z.*
The effect of zeolitic tuff on structure formation and properties of cements

P 1.11 *Kropyvnytska T., Kotiv R., T. Kruts, I. Geviuk*
Production engineering and properties of multimodal Portland cements containing limestone meal

P 1.12 *J. Unseld; A. Wolter*
Untersuchungen zur „inneren“ Kornverteilung von Multikompositzementen

P 1.28 *Usherov-Marshak A.V., Kabus A.V., Mikheev I.A.*
Information system of continuous monitoring of the additions influence on cement system hardening

n.e. P 1.29 *Zhang, Z.; Stumm, A.; Plank, J.*
Influence of Different Polycarboxylate Ether Based Superplasticizers on Autoclaved Aerated Concrete

P 1.30 *J. Setina, J. Baroninsh, J. Petrova, I. Juhnevica*
Influence of Cenospheres on Properties of Cement Paste

P 1.31 *Samigov N.A., Djalilov A.T., Turapov M. T., Karimov M.U., Samigov U.N.*
Development and Research of Cement Composites with Complex Chemical Additives of New Generation

P 1.32 *Sopov, V.P.; Tkachuk, A.I.*
Modifying the microstructure of the cement stone chemical and mineral admixtures

n.e. P 1.33 *Lessowik W.S. u.a.*
Nanodisperse Modifikatoren für Baustoffe aus hydrothermalen Quellen

P 1.34 *Tolmachov S.N., Belichenko O.A.*
Verbesserung der Qualität der Zementverbundwerkstoffe durch die Anwendung von Kohlenstoff-Nanoteilchen

P 1.35 *S. Lorencik, G. Quercia, A. Lazaro, Q. Yu, H.J.H. Brouwers*
Applications of nano-ingredients in building materials

P 1.36 *Thelen, M., Witzleben, S.*
Wirkung von Zementzusätzen auf die Frühfestigkeit von Portlandzementsystemen

P 1.37 *Ermilova, E.U.; Kamalova, Z.A.; Rakhimov, R.Z.*
Composite Portland cements with hibrid mineral additives and hyperplasticizer

P 1.38 *Badanoiu A., Taran M., Voicu G.*
Influence of thermally treated fine fraction resulted from the processing of concrete rubble on some properties of plaster

P 1.39 *Pritzel, C.; Funk, A.; Trettin, R.*
Bildung von Anhydrit und totgebranntem Gips

P 1.40 *Pritzel, C.; Trettin, R.*
Beitrag zur Entstehung von Fasergips und Gipslocken

P 1.41 *Pritzel, C.; Trettin, R.*
Messzellen zur in situ Lichtmikroskopie im System Calciumsulfat / Wasser

P 1.42 *Krämer, C., Pritzel, C., Schauerte, M., Trettin, R.*
Herstellung von Schaumgips

P 1.43 *Sycheva, L.I., Amelina, D.V., Fyodorova, V.V.*
Plasticizing Agent Influence on Calcium Sulfate Solubility and Multiphase Gypsum Binder Properties

P 1.44 *Garkavi M.S., Fischer H.-B., Buryanov A.F., Garkavi S.Z.*
Crystallization of gypsum dihydrate in the micropores of plaster binder under artificial "aging" condition

P 1.45 *Bekmanssurov M.R., Gordina A.F., Poljanskich I.S., Jakovlev G.I., Fischer H.-B.*
Gipsverbundwerkstoffe, modifiziert mit Technogenultradisperszusatzmitteln

P 1.46 *Khaliullin, M.I., Rakhimov, R.Z., Gayfullin, A.R.*
Concretes based on no-clinker composite gypsum binder with enhanced water resistance

P 1.47 *Kondratieva N.*
Effect of nanoparticles on the structure formation of gypsum binders

P 1.48 *Petropavlovskaya Victoria, Burjanov Alecsander, Novichenkova Tatiana, Petropavlovskii Kirill*
The way of receiving products based on the calcium sulfate dehydrate

P 1.49 *Potapova, E.; Manushina, A.*
Influence of the modifying additives on properties of the gipsum cement-puzzolanic binder

P 1.50 *Pritzel, C.; Sakalli, Y.; Trettin, R.*
Calciumsulfatdihydrat als Beschleuniger für die Hydratation von Halbhydrat

P 1.51 *Samigov U.N., Samigov N.A., Djalilov A.T., Karimov M.U., Majidov S.R.*
Creation and research of high-strength and waterproof plaster compositions with the activated mineral fillers and supersoftener

P 1.52 *Tschernyschowa N.W., Lessowik W.S., Fischer H.-B., Drebesgowa M.J.*
Gipshaltige Kompositbindemittel –Zukunft des ökologischen Bauens*

P 1.53 *Panchenko, A.I.; Kozlov, N.V.*
The waterproof plaster knitting

P 1.54 *Talipow N.H., Tulljaganow A.A., Talipow D.N., Irismetow H.E., Dshurajewa N.*
Verwendung der modifiezierten Gipsbindemittel bei der Produktion von Wärmedämmbaustoffen

P 1.55 *Talipow N.H., Negmatow S.S., Talipow D.N., Rawschanow S.A., Achmedow K.M.*
Prodktion von feuerfesten Gipspappenplatten unter Anwendung von Alumosolikat-Mikrosphären

P 1.56 *Kantautas A., Vaičiukynienė D., Dikavičius J.*
Composite Portland cement material for the filling of aluminum structures profiles

P 1.57 *Al Saadi T.H.A., Badanoiu A., Voicu G., Stoleriu S.*
Inorganic polymers based on cullet glass

P 1.58 *Vorozhbiian, R.; Shabanova, H.; Ryshchenko, T.*
Alumina Cement on Chemical Industry Wastes

n.e. P 1.59 *Logvinkov, S.; Shabanova, G.; Khrystich, E.*
Features of hydration and high temperature operation of modified alumina cements

P 1.60 *Terlyha, V.; Kovalchuk M.; Tershak, B.*
Modified buffer and plugging mixes for borehole cementation

P 1.61 *Saydullayev A.B., Khodjayev N.B.*
Ecological and economic aspects of use of waste of the industry in production of the unburning alkaline binders

P 1.62 *Sultanov, A.A.; Azimov, A.; Nurmatov, G.Yo.; Otamurodov, B.B.*
Alkalineactivated oil-well cements and solutions on the bate of local active mineral substances and wastes of production

P 1.63 *Gao X., Yu Q.L., Brouwers H.J.H.*
Properties of alkali activated slag-fly ash blends with limestone addition

P 1.64 *Tian Y., Chen, W., Lao, L., Zhang, N., Hu, W.*
Preparation of Super Hydrophobic Nanostructured SiO2 Aerogel with micro-emulsion Method

P 1.65 *Yuan, B., Yu, Q.L., Brouwers, H.J.H.*
Mechanical properties of slag activated by ternary activators design by Taguchi method

P 1.66 *Rezvani, M., Proske, T., Baldermann, A., Mittermayr, F., Graubner, C.-A.*
Durability of eco-friendly concretes in sulfate environments

P 1.67 *Volodimir I. Gots, Rayisa F. Runova, Igor I. Rudenko, Oleksandr P. Konstantynovskyi, Oles' V. Lastivka*
Effect of calcium sulfate modifications on properties of alkaline cements

P 1.68 *Vitaliy V. Skorik, Igor I. Rudenko*
Regulation of rheological properties of grouting mortars based on alkaline cement with polyols

	P 1.69	*Afflerbach, S., Pritzel, C., Görtz B., Trettin, R.* Reaktionen im Kalkkreislauf unter dem Blickwinkel der thermochemischen Speicherung von Energie
	P 1.70	*Rayisa F. Runova, Vladyslav V. Omelchuk, Igor I. Rudenko, Anatoliy O. Gergalo* Features of macromolecular compounds in dry mixes based on alkaline cement
	P 1.71	*Sriwattanapong, M., Wetzel, A., Middendorf, B.* Rice husk ash geopolymer
n.e.	P 1.72	*Rakhimova, N. R.; Rakhimov, R.z.* A component-wise approach to the characterization of Portland cement-based hydrated mortar as an admixture to alkali-activated slag cement
	P 1.73	*Quetscher, A. & Wolter, A.* Alumina-rich glass cement from lignite coal ash-conclusions
n.e.	P 1.74	*Kozhukhova, N.I.; Zhernovsky, I.V.; Strokova, V.V.; Bondarenko, D.O.* Aspects of application of industrial aluminosilicate wastes when production of zero-cement construction composites
	P 1.75	*Kamilov, Kh.; Mukhamedbaev, A.; Tulaganow, A.; Khasanova, M.; Nizamov,T.; Mukhamedbaev, A.* Bindemittel mit wenig Portlandklinker auf Basis von Industrieabfällen
n.e.	P 1.76	*Hecker, A.; Herrmann, J.; Rickert, J., Ludwig, H.-M.* Wechselwirkungen zwischen Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen und Methylcellulosen
	P 1.77	*Sturm, P.; Gluth, G. J. G.; Brouwers, H. J. H.; Kühne H.-C.* Structural Investigations on one-part geopolymers with different chemical composition
n.e.	P 1.78	*Veshniakovaa, L.; Ayzenstadta, A.; Zhernovskyb, I.; Strokova, V.* Surface activity of silica containing component in the composite binder
	P 1.79	*Higl, J., Lindén, M.* A confocal Raman microscopy (CRM) and ATR-IR spectroscopy study of monoclinic C3S hydration
	P 1.80	*Etzold, M. A., McDonald, P. J., Faux, D. A., Routh, A. F.* Filling of three-dimensional space by two-dimensional structures: new sheet models for the meso-structure of C—S—H
	P 1.81	*Kardumyan G., Nesvetaev G.* Models for Assessment of Impact of Prescription-Technological Factors on Porosity and Properties of Cement Stone

P 1.82 *Anikanova L., Kudyakov A., Volkova O.*
Physico-chemical studies of hardening of acid fluorides binders

P 1.83 *Petropavlovskaya, V.; Pershikova, M.*
Modified gypsum building materials with a basalt additive

P 1.84 *Wang, L.; Liu, Y.*
Effect of Heavy Metals on Structure and Morphology of C-S-H Gel

P 1.85 *Winnie Matthes, Thomas Bohne, Moussa Baalbakia,*
Albrecht WolterImprovement of concrete performance by packing optimization of the cement

P 1.86 *Goisis, M., Capone, C.*
Clinker grinding process and cement properties improvements by additives

P 1.87 *S.V. Sychugov, Y.V. Tokarev, T.A. Plekhanova, O.Y. Michailova, D.R. Gaynetdinova, S.A. Senkov*
Binders based on natural anhydrite and modified by finely-dispersed wastes

P 1.88 *Fang, J.-C., Fu, Q.-L., Lei, X.-Y., Wang, J.-F.,*
Ein neuartiger Schnellreparaturmoertel: Eigenschaften und Anwendungsbeispiele aus der Praxis

P 1.89 *Wang, D.; Li, F. Z.; Zhu, H.*
NOx Emission and Control in China’s Cement Industry

P 1.90 *Hlaváček, P.; Xu, L.; Rößler, Ch.*
SEM backscattered image analysis of cementitious composites: Statistical estimation of phase quantification error

P 1.91 *Hartmann, A., Funk, L., Buhl, J.-Ch.*
Syntheseexperimente von Tobermorit und Xonotlit bei Reaktionszeiten von 10,5 h – 40,5 h

2 Betone und Betondauerhaftigkeit

P 2.01 *D.D. Khamidulina, I.V. Shishkin*
Possibility of application of fractal geometry in the research of the properties of building materials

P 2.02 *Poznyak, O., Melnyk, A., Soltysik, R*.
The Properties and Peculiarities of Structure Formation of Aerated Concrete

P 2.03 *Voinitchi R., Voinitchi C.-D., Badanoiu A.*
Correlations between structure and properties of pervious concrete

P 2.04 *Sivkov S. P., Kudysheva I. C.*
Ammonia emission from cement concretes

	P 2.05	Mazmanyan S.V., Safaryan A.M., IsrayelyanV.R., Papyan G.B., Gharibyan H.R Concrete new generation of low cement consumption
	P 2.06	*Vyrovoy, V.; Korobko, O.; Sukhanov, V.; Kotsiurubenko, O.* Role of own deformations of hardening binder in concrete structure organization
	P 2.07	*A.D. Tolstoj, W.S. Lessowik, J.A. Kowaljowa* Pulverbetone auf Kompositbindemitteln mit der Verwendung von Industrieabfällen*
n.e.	P 2.08	*Fomin, A.Y.; Khozin, V.G.* Application of sulfur in building materials
n.e.	P 2.09	*Khozin, V.G; Morozov, N.M.; Stepanov, S.V.* Multifunctional additives for nonheated concrete tehnology
	P 2.10	*T. Arends, V. Elfmarkova, I.S. Pop, H.J.H. Brouwers.* An ionic transport model in concrete with sorption and mineral precipitation/dissolution
	P 2.11	*A. Lazaro, G. Quercia, H.J.H. Brouwers* Production of a low CO2 footprint nano-silica and its application in concrete
	P 2.12	*A. Keulen, A. van Zomeren, P. Harpe, W Aarnink, D.J.S. Simons* Characterization and performance of treated and washed MSWI bottom ash granulates as natural aggregate replacement within earth-moist concrete
	P 2.13	*Yu, Q.L., Yuan, B., Gao, X., Brouwers, H.J.H.* Alkali activated ultra-lightweight concrete: an innovation on functionality and sustainability
n.e.	P 2.14	*Yu, Q.L.; Spiesz, P.; Brouwers, H.J.H* Ultra-lightweight concrete: from research to large applications
	P 2.15	*Lehmann, C., Meng, B., Němeček, J.* Investigations on the process of autoclaving Ultra-High Performance Concrete (UHPC)
	P 2.16	*Petrova T.M., Poletaev A.V., Sorvacheva Y.A., Chistiakov E.Y.* Application of fracture mechanics methods for the assessment of crack resistance of slag-alkaline binders based concretes
	P 2.17	*Sanytsky, M.; Rusyn, B.; Marushchak, U.; Kirakevych, I.* High Performance concretes based on Portland cements modified ultrafine supplementary cementitious materials
n.e.	P 2.18	*Lohaus, L.; Abebe, Y.A.* Water Balance Design Concept for Flowable and Stable Concretes
	P 2.19	*H.J.H. Brouwers* The viscosity of a concentrated suspension of rigid polydisperse particles

n.e. P 2.20 *Plugin, A.A. u.a.*
Interaction of mineral and polymer fibers with cement stone and its effect on physical-mechanical properties of cement composites

P 2.21 *S. Y. Solodkyy, P.M. Koval, I. P. Babiak, O.Ya. Hrymak*
The impact of basaltic fiber on characteristics road concretes

P 2.22 *Solodkyy, S; Turba, Y.*
Improvement of the fracture crack resistance of the dispersion-reinforced concrete

P 2.23 *Morozov, N.M.; I.V. Borovskikh, I.V.; Khozin, V.G.*
High-strength sand basalt fibre concrete

P 2.24 *Urkhanova L.A., Lkhasaranov S.A., Buyantuev S.L., Ochirova N.N.*
Use of mineral fibers obtained by centrifugal blow method as component of fiber cement compositions

P 2.25 *Abdrakhmanova K.K.*
The nano-structured sulfur composites for road construction

P 2.26 *Müller, M.; Ludwig, H.-M.; Schulte-Schrepping, C.; Breitenbücher, R.*
Dauerhafte Betonfahrbahndecken durch Verwendung unterschiedlicher Bindemittel in Ober- und Unterbeton

P 2.27 *Sasnauskas, V., Augonis, A., Vaičiukynienė, D.*
The possibilities of environmentally hazardous industrial waste using in concrete technology

n.e. P 2.28 *Burnashev, A.I. u.a.*
High-gap-filling wood-polymeric compos on the basis of PVC

P 2.29 *Safaryan A.M., Mazmanyan S.V., Papyan G.B. , israyelyan V.R., yeranosyan A.H., gharibyan H.R.*
Application of modified pf in concret

P 2.30 *Plugin A.A., Plugin A.N., Plugin O.A., Romanenko O.V., Kalinin O.A., Miroshnichenko S.V., Babii A.I., Partala N.M.*
Reducing of energy intensity of concrete sleepers production using superplasticizers and hardening accelerators

n.e. P 2.31 *Samchenko, S.V.; Zemskova, O.V.; Kozlova, I.V.*
Stabilization of carbon nanotube dispersion

P 2.32 *Zaichenko, M., Qusay, Al-marshdi*
Effect of expansive agent and shrinkage reducing admixture in self-compacting shrinkage-compensating concrete

n.e. P 2.33 *Turchin, V.; Yudina, L.; Sattarova, A.; Khamatova, A.*
Physico-chemical fundamentals of sulfate corrosion compositions based on cement and slag alkaline binders

P 2.34 *Nickel, C., Juhart, J., Mittermayr, F., Klammer, D.*
Nachweis der Dauerhaftigkeit von umweltfreundlichem Beton

P 2.35 *Remus, R., Gebauer, G., Winzer, R., Albert, M.*
Dauerhaftigkeit von Beton in Lausitzer Tagebauseen – Sachstandsbericht nach 24 Monaten Auslagerung

P 2.36 *Tolmachov S.N.*
Research of Road Concrete Stability under Frosty-salt Influence

n.e. P 2.37 *Elfmarkova, V.; Spiesz, P.; Brouwers, H.J.H.*
Influence of different exposure solutions on the chloride diffusion coefficient

P 2.38 *Lesovik R.V., Ageeva M.S., Pukharenko YU.V., Lesovik, G.A., Popov D.YU.*
Textile Fiber Concrete on the basis of the Composite Binding Materials*

P 2.39 *Bashenov J.M., Chartschenko A.I., Djatlov A.K.*
Selbstverdichtende Sandbetone auf der Basis nanomodifizierte Bindemittel fur den Monolithbau

P 2.40 *Alekseev V.,Dr. Kharchenko I.,Dr. Kharchenko A., Piskunov A.*
Management structure formation and properties of sprayed concrete in tunnel construction

P 2.41 *Palecki, S.*
Einfluss der Alterung auf die innere und äußere Schädigung von Hochleistungsbeton unter Frost- und Frost-Tausalzangriff

P 2.43 *Mirakhmedov M., Muzaffarova M.*
Methodological aspects of the development of resource-saving technologies of shifting sands fixation

P 2.44 *Adilkhodjaev I., Makhamataliev M., Tsoy M.*
About nature of interphase interactions of basalt aggregate and polycarboxylate superplasticizer with cement in multi-component concrete

P 2.45 *Rakitchenko K.S., Lesovik R.V, Pukharenko YU.V., Erofeev V.T.*
High quality fiber reinforced composites based on wastes products of Kursk magnetic anomaly region for repair and strengthening of reinforced concrete structures*

P 2.46 *Lesovik V.S., Puchka O.V., Shubin I.L., Vaysera S.S.*
The Theoretical Basis Of Designing The New-Generation Soundproof And Heat Insulating Glass Composites

P 2.47 *Van, V.-T.-A., Rößler, C., Dressel, D., Ludwig, H.-M.*
Freeze-thaw Resistance of High and Ultra-High Performance Concretes Containing Rice Husk Ash

3 Wandbaustoffe / Bauwerkserhaltung / Recycling

P 3.01 *Karapetyan, K.A., Avanesyan, A.S., Avetisyan, R.A.*
Influence of the concrete aging inhomogeneity on the carrying capacity of the building structures elements

P 3.02 *Kamilov, Sh.; Kamilov, Kh.; Tulaganov, A.; Nazarova, D.*
Einfluss der Zusätze auf die Eigenschaften der Baumörteln für die Restaurierung der historischen Denkmäler

P 3.03 *Gypser, A., Ulrich, M., Osburg, A.*
Systembauelemente aus Polymerbeton

n.e. P 3.04 *Pichugin, A.P.; Batin, M.O.; Khritankov, V.F.*
Enhancing of wood impregnated polymeric resins, modified by nanosized additives

P 3.05 *A.W. Giunta d'Albani, L.L. de Kluiver, A.C.J. de Korte, R.A.P van Herpen and H.J.H. Brouwers*
Mass-loss and flammability of synthetic insulation materials during pre-flashover phase

P 3.06 *Pushkarova, K.K.; Sukhanevych, M.V.; Bondar, K.V.*
Penetrability of waterproofing mortars: composition, properties, application features

P 3.07 Arezki, S., Chelouah, N., Tahakourt, A.
The effect of addition of grinded olive stones to the clay bricks

P 3.08 *Bogdanov, A.N.; Abdrakhmanova, L.A.; Khozin V.G.*
Modification of clay raw material by Polyfunctional additions

n.e. P 3.09 *Zhenzhurist*
Electromagnetic field and additives oxides alumina in technologies of the building ceramics

P 3.10 *Steinbauer V., Herwegh M., Bühler T., Raso R., Kaufmann, J. Zurbriggen R.*
Understanding hail impacts on External Thermal Insulation Composite System (ETICS)

P 3.11 *Eichhorn C. ,Wolter, A. , Eden W.,*
Einsatz von natürlichen Schwermineralsanden zur Steigerung der Rohdichte von Kalksandsteinen für einen hohen baulichen Schallschutz

P 3.12 *Artamonova, A.; Khudovekova, E.; Voronin, K.*
Foam concrete based on alkali activated binder from steel slag

P 3.13 *Jakowlew, G.I., Chasejew, D.R., Perwuschin, G.N., Galinowski, A.L., Pudow, I.A., Politajewa, A.I., Abaltussowa, T.A.*
Mit Ultra- und Nanodisperszusatzmitteln modifizierte Zellengassilikate

P 3.14 *Rübner, K., Schnell, A., Peplinski, B., Zimathies, A., Hempel, S.*
Mikrostrukturelle und mineralogische Eigenschaften leichter Gesteinskörnungen aus Mauerwerkbruch

P 3.15 *Leonovich S.N., Sviridov D.V., Schukin G.L., Radyukevich P.I., Belanovich A.L., Savenko V.P., Karpushenkov S.A.*
Composition of dry mixes for non-autoclaved foam concrete natural curing

P 3.16 *Sulejmanowa, L.A., Lessowik W.S., Kara K.A., Lessowik, G.A.*
Zum Problem der Optimisierung von Porigkeit des Zellbetons der nichtautoklaven Erhärtung*

P 3.17 *Wolodtschenko, A.A., Lessowik, W.S.*
Hydraulisch erhärtende "Grüne" Verbundwerkstoffe auf Basis energiesparender Tone*

P 3.18 *Sultanov, A.A.; Axmedov, S.I.; Yakubov, S.F.; Kahharov, Sh.Kh.*
Foamed concrete on the base of alkaline and portland cements

P 3.19 *Krasinikova, N.M.; Khozin, V.G.; Eruslanova, E.V.*
Possibilities of the foam concrete perfection received from dry mixes

P 3.20 *Borovskikh I.V., Morozova N.N.*
The use of thin basalt fiber in the production of autoclaved aerated concrete.

P 3.21 *Glas, D. J., Yu, Q.L., Spiesz, P., Brouwers, H.J.H.*
Structural lightweight aggregates concrete

P 3.22 *C. Straub, M.V.A. Florea, H.J.H. Brouwers*
Autoclaved Aerated Concrete – Mix Parameters and Their Influence on Final Properties

P 3.23 Krämer, C., Schauerte, M., Kowald, T., Trettin, R.
Dreiphasenschäume als neue Leichtbauwerkstoffe und deren Einsatz in Schaumbeton und Ultrahochleistungsschaumbeton

P 3.24 *Bovkunov, E., Abdrakhmanova, K.*
Modification of plugging compositions for improving operational reliability of oil and gas wells

P 3.25 *Khripacheva, I. S., Nekrasova, S. A.*
Auswahl der Zusammensetzungen für Trockenmischungen

P 3.26 *Sivkov, S.; Potapova, E.; Zacharov, S.; Nazarov, D.*
Plaster construction solutions with the complex mineral modifier Meta-Mix

P 3.27 *Taranenkova, V.*
New walling materials on the base of dolomite binder

P 3.28 *Trykoz, L., Rachkovskiy, A., Savchuk, V.*
Untersuchungen der Verbundwerkstoffe aus Böden und Bioschlamm bei biologischer Reinigung

n.e. P 3.29 *Craciun, V.; Voinitchi, R.; Voinitchi, D.; Badanoiu, A.*
Improving the quality of recycled aggregates from concrete rubble

P 3.30 Ageeva, M.S., Lesovik, R.V., Erofeev V.T., Sopin, D.M., Lesovik, G.A.
The efficient composite building materials of the iron and steel industry waste*

P 3.31 *Florea, M.V.A, Brouwers H.J.H.*
Treatment of incineration by-products for generating new building materials

P 3.32 *C. Kulle, T. Schulz, L.Goretzki, H.M. Ludwig, A. Osburg*
Potential von aufbereitetem Schiefermehl als Betonzusatzstoff

P 3.33 *Valery Lesovik, Maria Frolova, Alexey Mestnikov*
"Green" Composites for North and Arctic Development*

P 3.34 *Lessowik W.S.; Sagorodnjuk L.H.; Ilinskaya G.G., Kuprina A.A*
Das Gesetz über die Verwandtschaft von Strukturen als theoretische Grundlage für die Projektierung von Trockenmischungen*

P 3.35 *Schulz, T. ; Linß, E.; Ludwig H.-M.*
Recycling von Gipsbauplatten – Optimierung der Auf-bereitung hinsichtlich der Sekundärrohstoffqualität

n.e. P 3.36 *Hecker, A.; Erfurt, W.*
Charakterisierung der Erhärtung von Putz auf saugenden und nicht saugenden Untergründen mittels Ultraschall

n.e. P 3.37 *Hecker, A.; Röder, R.*
Verbesserung der Oberflächengüte von Maschinenputzgipsen durch eine optimierte Putzmaschine

P 3.38 Eckart, A., Ludwig, H.-M.
Entwicklung eines Mörtelsystems für sulfathaltiges und hydraulisches Mauerwerk

P 3.39 *Yessimov, B.O., Adyrbayeva, T.A., Dubinina, Ye.S.*
Acid-resistant ceramic brick on the basis of the new types of minerals

P 3.40 *P.Sachartschenko, A.Gavrisch, W.Onoprienko, J.Iwastschenko*
Baustoffmarkt der Ukraine. Moderne energieeffiziente Wandbaustoffe: Problemstellung und Forschung

P 3.42 *Florea, M.V.A, Brouwers H.J.H.*
Treatment of incineration by-products for generating new building materials

Rezvani, M., Proske, T., Baldermann, A., Mittermayr, F., Graubner, C.-A.

Durability of eco-friendly concretes in sulfate environments

1. Introduction

Recent cement production accounts for approximately 5 % of the global anthropogenic CO_2 emissions and thus is a driving force for global warming and ocean acidification [1]. The majority of the produced cement is currently consumed by the concrete industry. Hence, the short- to medium-term decrease of the cement clinker content in concrete mixtures is suggested to be essential for the reduction of CO_2 emissions connected to the concrete industry. Such alternative mixtures are referred to as eco-friendly concretes. These are typically developed based on a promising concept which includes (i) the application of highly reactive cements, (ii) the reduction of the water volume and introduction of highly efficient superplasticizers as well as (iii) addition of inert additives and supplementary cementitious materials (SCM) such as limestone powder, fly ash, and ground granulated blast furnace slag (GGBFS) instead of cement clinker in the mixture [2]. Based on this approach a reduction of more than 30 % cement clinker content in comparison to conventional concrete can be achieved, while maintaining the required mechanical properties and durability of the concrete [2]. The positive effect of SCMs on concrete properties has been studied intensively in the last decades and their application in the concrete industry increased exceptionally [3]. However, the availability of e.g. reactive fly ash and GGBFS is limited in many countries and often cost-intensive [4; 5]. The efficient application of reactive SCMs with high contribution to concrete performance is therefore required. Currently, limestone powder additives have received particular attention complying with both ecological and economic benefits and mechanical requirements [6; 7].

In previous studies eco-friendly concretes with a reduced cement content and low water-powder ratio were developed successfully and their resistance against carbonation and slight freeze-thaw attack was demonstrated [2; 7; 8]. It has been proved that these eco-friendly concretes exhibit similar mechanical properties than the conventional concretes as well as an acceptable durability against freeze-thaw attack and water penetration [7; 8]. Compared to the conventional concretes the global warming potential was reduced by more than 30 % [2]. However, the durability of these concretes against sulfate attack is still to question and therefore the aim of the present study.

In order to evaluate the resistance of the two newly developed cement-reduced eco-friendly concretes with high limestone powder contents against sulfate attack, laboratory experiments were performed by standard test specimens in low temperature sulfate solution (30 g/l Na_2SO_4 and 8 °C).

2. Mix design, experimental methods and procedures

2.1. Raw materials and mix design approach

The sulfate resistance of the developed cement-reduced eco-friendly concretes and conventional concretes was laboratory-proved by using cement-reduced mortar mixes with an equivalent paste composition [2; 7–9]. In total, four cement-reduced mortars

containing limestone powder and fly ash as well as three conventional reference mortars were tested. The mix design of the mortars is shown in Table 1. In order to investigate the effect of the cement type on sulfate resistance, three normative cements, namely (I) Portland cement (CEM I 32.5 R), (II) Portland-slag cement (CEM II/A-S 52.5 N), and (III) blast furnace slag cement (CEM III/B 42.5 N) were used. The applied limestone powder had a calcium carbonate content of > 98 wt. %, with an average grain size diameter of ~15 µm and a Blaine value of 330 m²/kg. The fly ash had a similar grain size, but a slightly lower Blaine value of 300 m²/kg. In all mixtures the CEN standard reference sand (EN 196-1) with a maximum grain size of 2.0 mm was used. Mixtures Ref I, Ref II and Ref III, made of the respective cement types (I), (II) and (III) represent conventional reference mortars with a water/cement-ratio (w/c) of 0.60. This is the maximum value according to the German standard (DIN EN 206-1/DIN 1045-2) for exposure class XA1 with sulfate concentration in groundwater of 200 < SO_4^{2-} ≤ 600 mg/l. The cement content of these reference mortars was in accordance with EN 196-1. Mixtures Ref II* and Ref III* reflect semi-reference mortars with a water/powder ratio (w/p) of 0.60 and correspondingly higher w/c values of 1.07 and 0.76. The mix designs of the cement-reduced eco-mortars were characterized by a high limestone powder content and a low w/p-ratio of approximately 0.35 (Eco II and Eco III). The percentage of cement reduction in these eco-mortars was up to 35 % compared to the equivalent concretes [2].

Tab.1:
Mix design for the mortar samples

Mix ID.	Unit	Ref I	Ref II	Ref III	Ref II*	Eco II	Ref III*	Eco III / Eco III-28d
Water/cement (w/c)	[-]	0.6	0.6	0.6	1.07	0.74	0.76	0.61
Water/powder (w/p)	[-]	0.6	0.6	0.6	0.6	0.36	0.6	0.35
Cement type	[-]	CEM I 32.5 R	CEM II/A - S 52.5 N	CEM III/B 42.5N	CEM II/A - S 52.5 N		CEM III/B 42.5 N	CEM III/B 42.5 N
Clinker	[g]	450	405	135	262	293	102	112
Slag	[g]	-	45	315	28	32	252	286
Total	[g]	450	450	450	290	325	354	398
Fly ash	[g]		-		80	90	48	55
Limestone powder	[g]		-		80	256	48	236
Water	[g]		270		270	233	270	241
PCE Superplasticizer	[g]	-	-	-	-	2.9	-	1.6
Standard sand 0-2 mm, according to DIN EN 196-1	[g]					1350		

2.2. Casting, curing and test procedure

Mortar specimens - prisms (40×40×160 mm³) and thin prisms (10×40×160 mm³) - were fabricated according to EN 196-1. The mortar samples were demolded after 48 ± 2 hours and subsequently stored in a saturated $Ca(OH)_2$ solution for 14 days at 20 °C. On the basis of the SVA-testing procedure for sulfate resistance used in Germany [10], the specimens were pre-cured 14 days at 20 °C in saturated $Ca(OH)_2$ solution and then divided into two aliquots. Subsequently each of which was stored in 30 g/l Na_2SO_4 and in saturated $Ca(OH)_2$ reference solution at 8 °C for 200 days. Distilled water was used for the preparation of the solutions and the test solutions were renewed regularly every four weeks. During the immersion period, the volume ratio of the sulfate solution to the sample was 6:1. The specimens were placed on plastic spacers about 2.0 cm above the bottom of the tank. In order to study the effect of hydration, the pre-curing time of three specimens of the Eco III was extended to 28 days (named Eco III-28d), followed

later by immersion in Na_2SO_4 and $Ca(OH)_2$ solutions at 8 °C as described above. Two measuring steel points were fixed on both sides of the specimens by using a chemically resistant epoxy glue. The strain development of the thin prisms was measured by means of a strain gauge with an accuracy of 0.001 mm/m in two weeks intervals on three samples.

According to the chosen procedure guideline [10], mortars with an expansion ≤ 0.5 mm/m after 91 days indicate a high sulfate resistance. However, the w/c-ratio of the reference mixes with regular cement contents was 0.60, instead of a w/c-ratio of 0.50. This higher w/c-ratio was used to enable a direct comparison to the Eco-mixes. Furthermore, the temperature was set to 8 °C, instead of 20 °C, in order to favor thaumasite sulfate attack. The compressive strength of the mortar prisms was determined after 56 days of storage in accordance with EN 196-1. Visual inspection and subsequent mineralogical and microstructural investigations were conducted on the 200 days immersed mortar prisms.

3. Results

3.1. Visual inspection

Typical appearances of mortar samples stored in 30 g/l Na_2SO_4 solution for 200 days are pictured in Figure 1. In order to evaluate the deterioration level, the samples were divided into four categories reflecting no damage (0), minor damage (Mi), major damage (Ma), and destroyed (D). The Ref II and Ref II* mortar mixes suffered severe damage due to intense sulfate attack and were completely destroyed, while Eco II and Ref I mixes developed a major degree of damage. Ref III and Ref III* showed only some, but rather less pervasive visual cracks on the surface and were therefore classified into the minor damage class. Eco III and Eco III-28d offered no damage, suggesting the highest sulfate resistance.

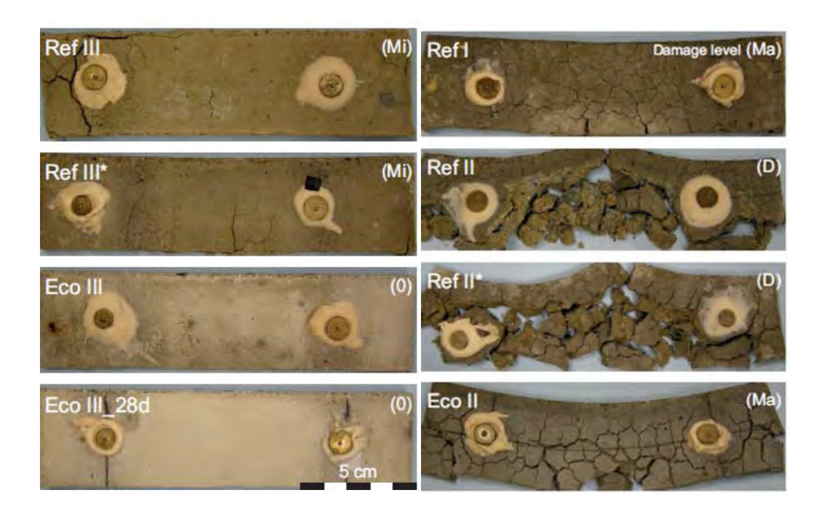


Figure 1: Mortar prisms after 200 days immersed in 30 g/l Na_2SO_4 solution at 8 °C; Damage levels: (0) no visible damage, (Mi) minor damage, (Ma) major damage, (D) destroyed

3.2. Compressive strength

The compressive strength values are presented in Figure 2, which were obtained each after pre-storage in saturated $Ca(OH)_2$ solution and subsequent immersion in a reference $Ca(OH)_2$ solution and sulfate solution Na_2SO_4 for 56 days at 8 °C. After 14 days of pre-storage, the CEM II/A-S-based reference mortar (Ref II) exhibited a compressive strength of 39 N/mm^2 which is significantly higher than that of the CEM I and CEM III-based reference mortars (Ref I and Ref III) with approximately 30-33 N/mm^2.

Considering the constant water content, any reduction of cement content resulted in the reduction of compressive strength. For instance, Ref II* and Ref III* mixes, characterized by a displayed lower compressive strength values of 28-30 N/mm^2 compared to Ref II and Ref III, reflecting the increase of the w/c-ratio from 0.60 to 1.07 and 0.60 to 0.76, respectively. The low w/p-ratio of Eco III as a result of water reduction, resulted in an increase in compressive strength up to 40 N/mm^2 compared to Ref III, in contrary to the behavior of Eco II and the corresponding mix Ref II. Notably, prolonged curing of 28 days (Eco III-28d) strongly increased the compressive strength up to 49 N/mm^2.

As Figure 2 shows, after 56 days of immersion in saturated $Ca(OH)_2$ solution a significant increase in compressive strength was recognized for all mortar mixes. The eco-friendly mixes (Eco II, Eco III and Eco III-28d) exceeded the compressive strength value of their respective reference mortars. However, after 56 days of storage in Na_2SO_4 solution the compressive strength of the mortar mixes decreased up to 7 %, except for Ref I, Ref II and Ref II*, where the compressive strength was slightly improved (Figure 2). The latter mortars correspond the highest damage degree (Figure 1) and the largest expansion rates, as shown below.

The increase of strength between 14 days pre-storage and 56 days storage in $Ca(OH)_2$ solution can be attributed to the proceeding formation of hydrate phases in the matrix. This effect was distinctive for all mortars with latent hydraulic and puzzolane additives like blast furnace slag and fly ash, respectively. After 56 days of sulfate exposure, slight improvement in compressive strength was recognized in some mortars, i.e. Ref I, Ref II and Ref II* (see Figure 2), which was due to the microstructural densification of mortar with development of the expansive products (mainly gypsum and bassanite) [11; 9]. Results revealed that specimens that showed increasing compressive strength values after sulfate exposure exhibited also a higher expansion rate after 56 and 91 days suggesting that initial improvements in strength went along with negative effects of excessive expansion of the alteration products. Consequently the results of the strength measurements after $Ca(OH)_2$ exposure can be used for the characterization of the mechanical mortar properties. However, the strength evolution during sulfate testing did not give reliable information about the resistance.

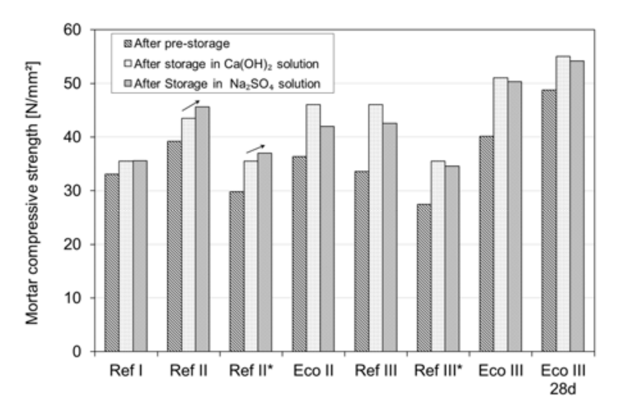


Figure 2: Compressive strength of mortars after 14 days pre-storage in $Ca(OH)_2$ and after 56 days exposure in Na_2SO_4

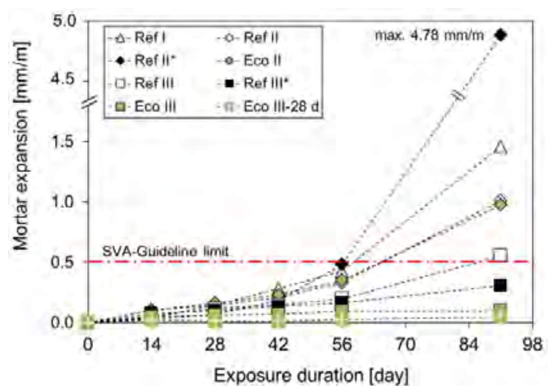


Figure 3: Strain development of mortars during 91 days of exposure at 8° in 30 g/l Na_2SO_4 and $Ca(OH)_2$ solutions

3.3. Strain development

The strain development of the thin prisms obtained over a 91 days period is presented in Figure 3. The strains were determined by subtracting the strain of mortars stored in saturated $Ca(OH)_2$ solution (as control specimens) from those immersed in 30 g/l Na_2SO_4 solution. The mortar samples designed with CEM I 32.5 R and CEM II/A-S 52.5 N showed much higher expansions than the mortars made of CEM III/B 42.5 N. Ref I exhibited the largest expansion of 1.5 mm/m among the reference mixtures whereas Ref II and Ref III expanded 1.0 mm/m and 0.55 mm/m, respectively. Ref II* displayed a drastic elongation of 4.78 mm/m. Surprisingly, Ref III* (0.31 mm/m) exhibited a lower strain than Ref III despite the higher w/c-ratio. The behavior of Eco II was similar to that of Ref II, as seen in the comparable elongation of about 1.0 mm/m. The lowest strain development was recognized in the Eco III and Eco III-28d mortars, as indicated by the low strain values of 0.1 and 0.05 mm/m, respectively. It is considerable that the strain values of all mortars that are based on blast furnace slag cement fulfilled the requirements of the SVA-test limit for sulfate resisting cement (< 0.5 mm/m), notwithstanding their higher w/c-ratio.

Until 56 days of sulfate exposure, all mortar mixes had expansion rates below the guideline limit [10] of 0.5 mm/m (see Figure 3). However, after 56 days a significant expansion was observed for Ref I, Ref II, Ref II* and Eco II mortars. On the other hand, Ref III, Ref III*, Eco III, and Eco III-28d mixes showed no significant expansion until 91 days of exposure. These observations clearly indicate that Portland- and Portland slag cement based mortars were more susceptible to sulfate attack than blast furnace cement-based mortars. Reactive hydration products such as portlandite and calcium aluminate hydrate are much less abundant when using slag and fly ash containing cementitious materials and thus lower the risk of the formation of expansive phases during sulfate attack like gypsum and ettringite [12; 9].

Comparison of results obtained from XRD observations and strain development in Figure 4 reveals a direct correlation between the expansion of the mortars and their corresponding total gains of sulfate mineral phases including gypsum and bassanite. Severe damage and plenty decomposition features such as intense cracking and leaching were evident in some mortars, as seen in the back-scattered electron (BSE) images shown in Figure 5. Since interfacial transition zone or so-called ITZ contains the highest portlandite contents and a higher porosity than the rest of the cement

paste, gypsum was mainly developed in the ITZ between aggregates and matrix (see Figure 5) [12].

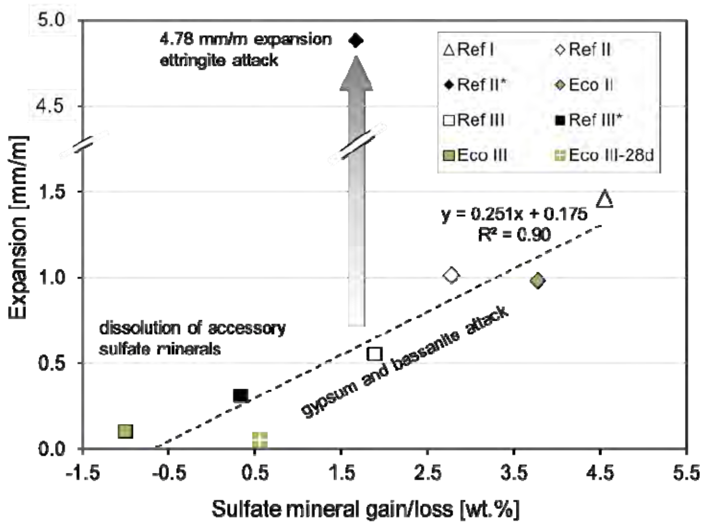


Figure 4: Correlation between maximum expansion and gain or loss of sulfate phases

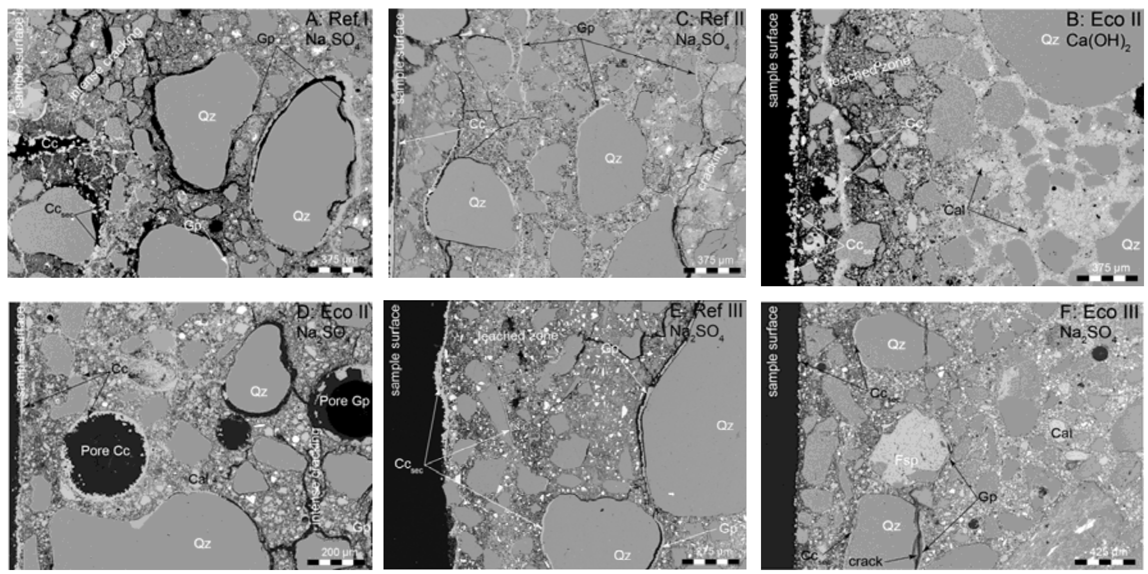


Figure 5: Correlation Back-scattered electron images of Ref I, II, III and Eco II, III obtained after 200 days of exposure in 30 g/l Na_2SO_4 solution

4. Exposure classification and recommendation for application

The tested Portland - and Portland slag cement based mixtures Ref I, Ref II and Ref II* exhibited a generally low resistance against sulfate attack. Thus, the application of these mixtures in highly sulfate loaded environments is expected to be inapplicable. However, the application in low sulfate environments (XA1) with $200 < SO_4^{2-} \leq 600$ mg/l is allowed according to DIN 1045-2/EN 206-1. The cement reduced mortar Eco II had shown a better sulfate resistance than the reference mortar Ref II with w/c = 0.60. According to the equivalent performance concept for concrete properties, a mixture like

Eco II should be acceptable for exposure with slight sulfate attack (XA1), notwithstanding the normative minimum w/c-value of 0.60.

In spite of a higher w/c-ratio than specified by SVA-guideline [10] (w/c = 0.50) Ref III*, Eco III and Eco III-28d have developed less than 0.5 mm/m expansion and thus passed the test. Consequently concretes made of these mortars are suggested to be applicable in environments with moderate sulfate attack (XA2) for $600 < SO_4^{2-} \leq 3000$ mg/l according to DIN 1045-2/EN 206-1. Since the measured expansion rates of Eco III and Eco III-28d were very low, concretes with such a paste composition are probably suitable for concrete structure exposed to severe sulfate attack (XA3) with $3000 < SO_4^{2-} \leq 6000$ mg/l.

5. Conclusion

Based on the findings the following conclusions can be drawn:

- A good correlation between expansion rate and visual damages was observed for all specimens, whereas assessing the damage levels by means of residual compressive strength was not notably beneficial.

- The gain of sulfate phases was directly correlated with the expansion rate for samples that contained gypsum and bassanite. The appearance of both ettringite and gypsum showed a much higher expansion.

- Despite of potentially ideal conditions, no thaumasite was found until 200 days. This is believed to be related mainly to the evolution of the experimental solutions.

- The cement-reduced mortars Eco II and Eco III showed less expansion after 91 days of exposure in 30 g/l sodium sulfate solution compared to their respective reference mortars. However, the expansion rates of blast furnace cement (CEM III/B)-based mortar mixes were significantly lower than Portland cement (CEM I) and Portland slag cement (CEM II/A-S)-based mortars.

- Investigations indicate that eco-friendly concretes with low water and cement clinker but high amount of limestone powder are appropriate for application in environments with low sulfate concentration (XA1 according to DIN 1045-2/EN 206-1). Moreover, the application of concrete Eco III (with CEM III/B) in moderate sulfate environment (XA2) seems to be possible.

References

[1] Humphreys, M.; Mahasenan, M.: *Toward a sustainable cement industry. World Business Council for Sustainable Development* (2002).

[2] Proske, T.; Hainer, S.; Rezvani, M.; Graubner, C.-A.: *Eco-friendly concretes with reduced water and cement contents — Mix design principles and laboratory tests*. Cement and Concrete Research (2013) 51, S. 38–46.

[3] Lothenbach, B.; Scrivener, K.; Hooton, R. D.: *Supplementary cementitious materials*. Cement and Concrete Research. 12 (2011) 41, S. 1244–1256.

[4] Hugot, A.: *Flugaschemarkt der Zukunft*. Flugasche im Beton-Neue Anwendungen, Frankfurt am Main (2008), S. 1–8.
[5] Müller, C.: *Stellung von Zement in der Nachhaltigkeitsbewertun von Gebäuden*. Nachhaltiger Beton, Werkstoff, Konstruktion und Nutzung, Karlsruhe (2012), S. 8–25.
[6] Moir, G. K.; Kelham, S.: *Developments in the manufacture and use of Portland limestone cement*. ACI SP 172 (1997), S. 797–820.
[7] Graubner, C.-A.; Garrecht, H.; Proske, T.; Spitzbarth, R.; Hainer, S.; Morsy, M.: *Ecological concretes for the manufacture of reinforced concrete structural elements - Part 2 - Application-orientated mixture development, concrete characteristics and assessment of sustainability*. Concrete Plant International. 6 (2011), S. 9–24.
[8] Graubner, C.-A.; Garrecht, H.; Proske, T.; Hainer, S.; Jakob, M.: *Stahlbetonbauteile aus Klinkerreduziertem Ökobeton-Technische Innovation zur Realisierung nachhaltiger Betonbauwerke*. Beton- und Stahlbetonbau. 6 (2012), S. 401–413.
[9] Mittermayr, F.; Rezvani, M.; Baldermann, A.; Hainer, S.; Breitenbücher, P.; Juhart, J.; Graubner, C.-A.; Proske, T.: *Sulfate resistance of cement-reduced eco-friendly concretes*. Cement and Concrete Composites (2015) 55, S. 364–373.
[10] Breitenbücher, R.: *Sachstandbericht Sulfatangriff auf Beton*. Beuth Verlag, Berlin, Wien, Zürich, 2006.
[11] Stark, J.; Wicht, B.: *Dauerhaftigkeit von Beton*. Imprint: Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg, 2013.
[12] Bellmann, F.; Stark, J.: *The role of calcium hydroxide in the formation of thaumasite*. Cement and Concrete Research. 10 (2008) 38, S. 1154–1161.

Corresponding author:

Moien Rezvani, M. Sc.
Technische Universität Darmstadt
Institut für Massivbau
Franziska-Braun-Straße 3
64287 Darmstadt, Germany

rezvani@massivbau.tu-darmstadt.de

Kerschl, C., Brameshuber, W.

Einfluss der Sandsieblinie auf den Luftporengehalt und Frostwiderstand von Beton

1. Einleitung

Im Rahmen eines Forschungs- und Industrievorhabens wurden Betone mit verschiedenen Gesteinskörnungssieblinien im Hinblick auf ihren Frostwiderstand nach dem CIF-Verfahren untersucht [1]. Dabei ergaben sich teilweise erhebliche Unterschiede bei der Frostbeständigkeit. Auffällig war, dass auch Betone mit gleichen Sandgehalten einen sehr unterschiedlichen Abfall des dynamischen E-Moduls bei der Frostprüfung zu verzeichnen hatten. Erste Hinweise führten zu der Vermutung, dass die Sieblinie des Sandes (0/2), die meist nicht genau ermittelt wird, Unterschiede im Luftgehalt des Frischbetons hervorruft und somit den Frostwiderstand beeinflusst. Es sollte daher der Frage nachgegangen werden, ob die Sieblinie der Sande einen direkten Einfluss auf den Luftporengehalt hat und inwieweit sich evtl. kleinere Änderungen des Luftporengehaltes auf den Frostwiderstand auswirken.

2. Versuchsdurchführung

2.1. Ausgangsmaterial

Die Versuche wurden mit zwei Zementen (CEM I 32,5 R und CEM III/A 32,5 N) sowie mit einer Flugasche und mittels einer Variation von Sandgehalt und Sandsieblinie durchgeführt. Bei der Variation des Sandgehaltes wurde der Siebdurchgang bei einem Korndurchmesser ≤ 4 mm gezielt variiert. Der Feinstanteil (≤ 0,125 mm) blieb gleich (s. Abb. 1). Bei Variation der Sieblinie im Feinstbereich wurden die Siebdurchgänge bei einem Korndurchmesser von 0,125 mm variiert (s. Abb. 2).

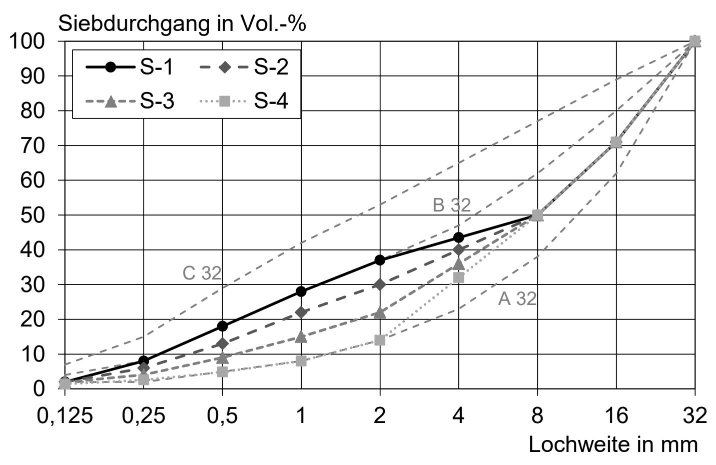


Abb. 1: Variation des Sandanteils (Sieblinienvariation 1)

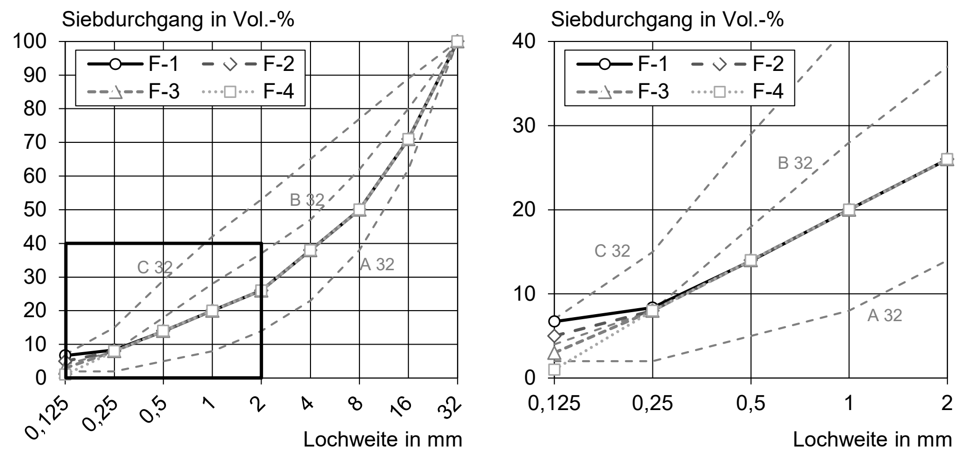


Abb. 2: Variation der Sieblinie im Feinstbereich (Sieblinienvariation 2)

Insgesamt wurden 16 Mischungen hergestellt. Diese sind in Tab. 1 aufgelistet. Die Zementgehalte betrugen jeweils konstant 280 kg/m³, die Flugaschegehalte 50 kg/m³, der Wassergehalt 165 ltr./m³ und damit der w/(z+0,4f)-Wert 0,55. Die Bezeichnungen haben die folgende Struktur: Die erste Angabe gibt den Typ des Zements wider (I - CEM I, III - CEM III). Die zweite zeigt auf mit welcher Variation der Sieblinie der Beton hergestellt wurde (S – Variation des Sandgehalts, F – Variation des Feinanteils) und die dritte definiert den Feinheitsgrad (1 – feiner, 4 – gröber). Z. B. steht I-S-4 für die Mischung mit einem CEM I und der gröbsten Sieblinie mit der Variation des Sandgehalts.

Tab. 1: Mischungsbezeichnungen

Mischungs-bezeichnung	Sieblinie	Bindemittel
I-S-1	S-1	CEM I + SFA
III-S-1	S-1	CEM III + SFA
I-S-2	S-2	CEM I + SFA
III-S-2	S-2	CEM III + SFA
I-S-3	S-3	CEM I + SFA
III-S-3	S-3	CEM III + SFA
I-S-4	S-4	CEM I + SFA
III-S-4	S-4	CEM III + SFA
I-F-1	F-1	CEM I + SFA
III-F-1	F-1	CEM III + SFA
I-F-2	F-2	CEM I + SFA
III-F-2	F-2	CEM III + SFA
I-F-3	F-3	CEM I + SFA
III-F-3	F-3	CEM III + SFA
I-F-4	F-4	CEM I + SFA
III-F-4	F-4	CEM III + SFA

Auf Zusatzmittel wurde vollständig verzichtet, da diese den Luftporengehalt des Frischbetons zusätzlich beeinflussen können. Gleichzeitig sollten aber große Konsistenzunterschiede wegen des ebenfalls vorhandenen Einflusses auf den Luftporengehalt vermieden werden. Als Gesteinskörnung wurde quarzitisches Material eingesetzt.

2.2. Versuchsdurchführung

Die Mischungen wurden in einem Zwangsmischer mit einem Volumen von 120 ltr. hergestellt. Die Luftporengehalte der Frischbetone wurden mit zwei Verfahren gemessen. Die Prüfung des Luftgehalts erfolgte zum einen in Doppelbestimmung nach dem Druckausgleichsverfahren nach DIN EN 12350-7:2009-08 im 8-Liter LP-Topf. Zum anderen wurde der Luftgehalt im Frischbeton mit dem Roll-a-Meter gemessen. Im amerikanischen Raum ist dies das Standardverfahren zur Messung des Luftporengehalts im Frischbeton.
An ausgewählten Mischungen wurde anschließend der Frost-Tau-Widerstand mit dem CIF-Test (Capillary Suction, Internal Damage and Freeze-Thaw Test) geprüft. Der CIF-Test wurde in Anlehnung an das BAW-Merkblatt „Frostprüfung von Beton“ [2] durchgeführt.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Bestimmung der Luftporengehalte

Die gemessenen Luftporengehalte der Frischbetone sind in den Abb. 3 und 4 dargestellt. Es zeigt sich, dass mit den zwei Verfahren unterschiedliche Luftporengehalte ermittelt werden.

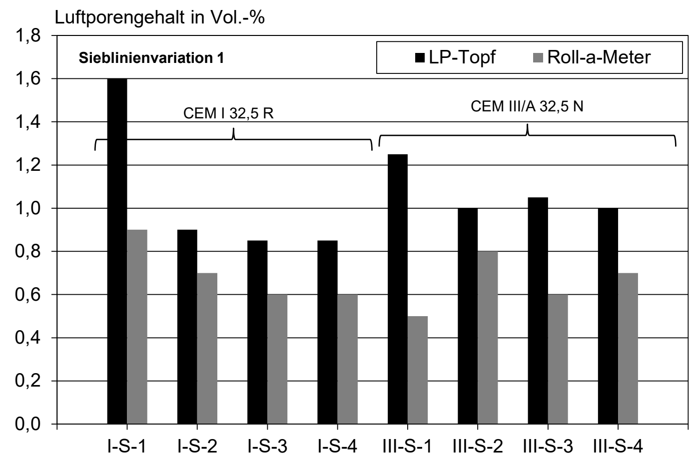


Abb. 3: Luftporengehalte der Sieblinienvariation 1 gemessen mit dem LP-Topf und dem Roll-a-Meter

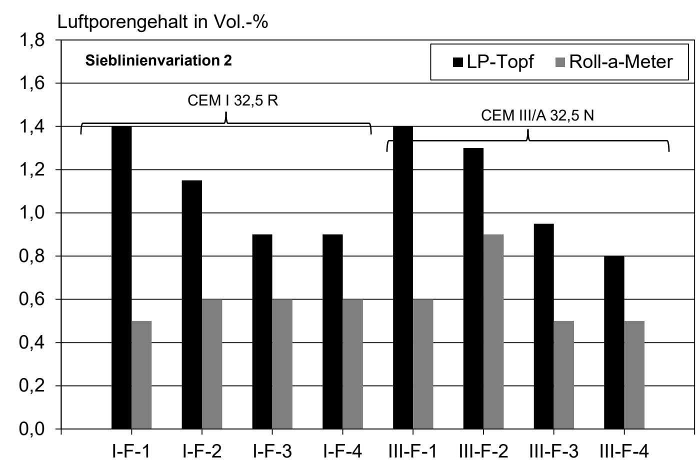


Abb. 4: Luftporengehalte der Sieblinienvariation 2 gemessen mit dem LP-Topf und dem Roll-a-Meter

Die Messungen mit dem Roll-a-Meter weichen teilweise stark von denen des LP-Topfes ab. Es konnte keine Korrelation zwischen den gemessenen Werten gefunden werden. Da das Verfahren in der europäischen Praxis nur bei Einsatz von Mikrohohlkugeln verwendet wird und die Messung zudem stark davon abhängig ist, wie lange und intensiv der Beton im Roll-a-Meter bewegt wird, wurden die Werte zur weiteren Auswertung nicht herangezogen.
Bei den mit dem LP-Topf gemessenen Werten ist ersichtlich, dass eine Abhängigkeit zwischen der Feinheit der Sandsieblinie und dem Luftporengehalt des Betons besteht. Dies zeigten auch Weise et al. in [3], wo ein Sieblinienwechsel von AB16 hin zur feineren Sieblinie B16 zu einer Erhöhung des Luftporenraums führte.
Besonders bei den Sieblinien mit der Variation des Feinstanteils (F) zeigt sich, dass bei der feinsten Sieblinie auch der größte Luftporengehalt vorliegt. Je gröber die Sieblinie, umso geringer wird der Luftporengehalt. Lang und Setzer [4] führten schon 1988 Versuche mit Steinmehlen und deren Einfluss auf die Porengrößenverteilung durch. Ergebnis dieser Untersuchungen ist, dass eine hohe Zugabe von Ersatzstoffen eine Verschiebung des Porenmaximums hin zu größeren Porenradien bewirkt. Weiterhin erreichten Grübl und Lemmer [5] bei Untersuchungen von selbstverdichtenden Betonen sehr hohe Luftporengehalte von ca. 4 Vol.-% im Frischbeton ohne Einsatz von Luftporenbildnern. Sie führten dies auf die erhöhten Mehlkornanteile im Beton zurück. Die Untersuchungen am ibac unterstützen demnach diese Erkenntnisse.
Bei der Variation des Sandgehalts (S) weist die feinste Sieblinie ebenfalls den größten Luftporengehalt auf. Die Luftporengehalte der drei gröberen Sieblinien unterscheiden sich aber nicht mehr nennenswert. Die Sieblinien unterschreiten vermutlich eine gewisse Feinheitsgrenze, ab der der Luftporengehalt nicht mehr durch die Sieblinie beeinflusst wird. Bei der Variation 2 des Feinstanteils hingegen wird diese Grenze vermutlich überschritten, so dass der Luftporengehalt der Feinheit abgestufter folgt, als bei der Variation 1 des Sandgehaltes.

3.2 Ermittlung des Frostwiderstands mit dem CIF-Test

Anhand der Ergebnisse der Luftporenermittlung wurden 6 Mischungen ausgewählt, deren Frostwiderstand mittels CIF-Test überprüft werden sollte.
Mischung I-S-1 wurde aufgrund des höchsten LP-Gehaltes, gemessen mit dem LP-Topf, gewählt. I-S-4 wurde gewählt, da es in der Sieblinienvariation den geringsten LP-Gehalt aufweist. I-S-2 ergänzt die Reihe mit einem ziemlich ähnlichen LP-Gehalt wie I-

S-4. Vergleichend zu I-S-2 wurde die Mischung I-F-2 gewählt, da beide ähnliche Sieblinien haben. Um auch Mischungen mit CEM III zu testen, wurden die Mischungen III-F-1 und III-F-4 gewählt. Sie weisen eine große Differenz in ihren LP-Gehalten auf. Auf den Abb. 5 bis 7 sind der relative dynamische E-Modul, die Wasseraufnahme und die Abwitterung dargestellt.

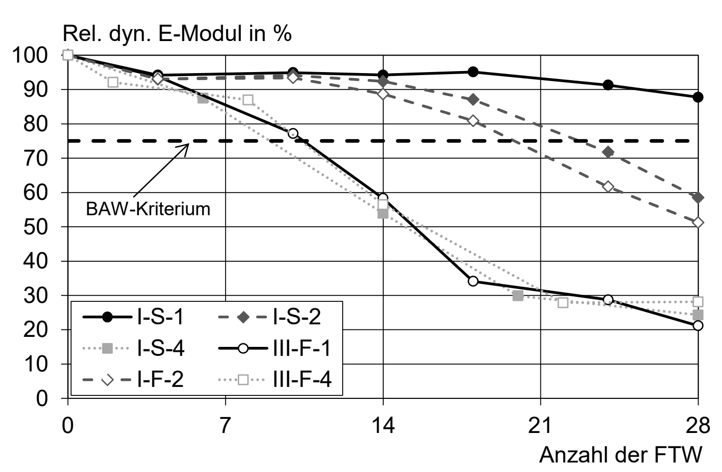


Abb. 5: Relativer dynamischer E-Modul der ausgewählten Mischungen im CIF-Test

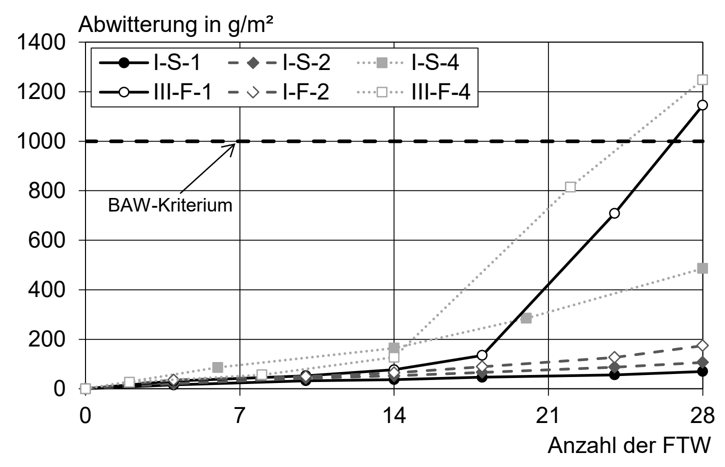


Abb. 6: Abwitterung der ausgewählten Mischungen im CIF-Test

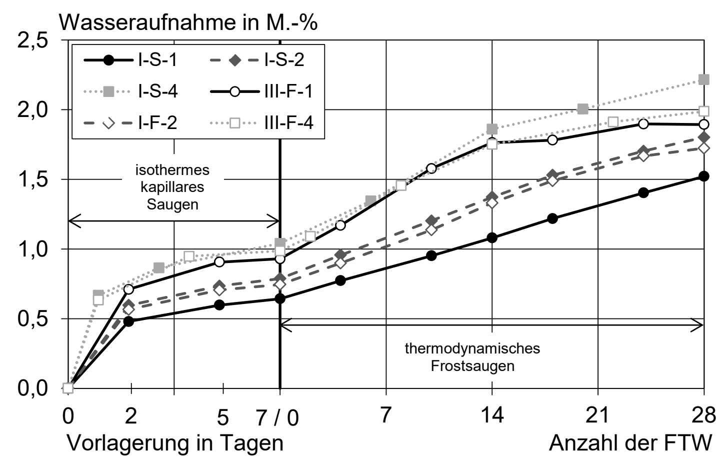


Abb. 7: Wasseraufnahme der ausgewählten Mischungen im CIF-Test

Allein Mischung I-S-1 hat den CIF-Test bestanden. Die anderen Mischungen liegen nach 28 FTW unter dem Kriterium eines relativen dynamischen E-Moduls von 75 %. Dies war zu erwarten, da die Mischungen aufgrund des gewählten $(w/z)_{eq}$-Wertes von 0,55 nach DIN EN 206-1 nicht für die Expositionsklasse XF3 geeignet sind.
Vergleicht man die Mischungen I-S-2 und I-S-4, die annähernd gleiche Luftporengehalte im Frischbeton aufweisen, erkennt man, dass diese den CIF-Test zwar beide nicht bestehen, allerdings die Schädigungsrate sehr unterschiedlich ist. Während der relative dynamische E-Modul von I-S-2 erst nach über 21 FTW unter die Grenze von 75 % fällt, unterschreitet derjenige von Beton I-S-4 bereits nach ca. 9 FTW das Kriterium. Möglicherweise ist neben dem Luftgehalt die Sieblinienfeinheit und die daraus resultierende Matrix eine weitere Einflussgröße auf den Frostwiderstand. Hierzu wurden weiterführende Untersuchungen durchgeführt, die im Abschnitt 3.3 dargestellt sind.
Der Beton I-S-1 hat, da dieser einen hohen Luftporengehalt aufweist, den CIF-Test bestanden. Der Einfluss der Sieblinienfeinheit ist nicht erkennbar.
Die Mischungen I-S-2 und I-F-2 wurden mit vergleichbaren Sandgehalten hergestellt. Sie unterscheiden sich allerdings im Feinstbereich. Die Mischung I-F-2 besitzt einen höheren Mehlkorngehalt. Dies zeigt sich in einem geringfügig höheren Luftporengehalt. Im CIF-Test hingegen verhalten sich beide Betone sehr ähnlich. Offensichtlich reicht ein Unterschied des Luftporengehaltes von 0,25 Vol.-% dann nicht aus, um signifikante Unterschiede im Frostwiderstand hervorzurufen.
Die Betone III-F-1 und III-F-4 weisen trotz erheblicher Unterschiede im Luftporengehalt beide das gleiche Ergebnis im Frostversuch auf. Da hier ein Luftporengehalt von 1,4 mit der feinsten Sieblinie nicht ausreicht, um den CIF-Test zu bestehen, fallen die anderen Mischungen mit geringeren Luftporengehalten erst recht unter das Kriterium. Verwunderlich ist allerdings, dass trotz der Differenz von 0,6 Vol.-% im Luftporengehalt zwischen den Mischungen mit der feinsten und der gröbsten Sieblinie keine Änderung der Schädigungsrate im CIF-Test auftritt. Eventuell werden diese sichtbar, sobald der $(w/z)_{eq}$-Wert verringert wird und die Betone dann in den frostbeständigen Bereich übergehen. Zudem weisen die CEM III-Betone im Gegensatz zu den CEM I-Betonen auch hohe Abwitterungen auf, was auf die Veränderung der Kapillarporenverteilung von CEM III-Betonen durch Carbonatisierung zurückzuführen ist.

3.3 Weiterführende Arbeiten zum Einfluss der Gesteinskörnungsgröße bei unterschiedlicher Vor- und Hauptlagerung auf den Frostwiderstand von Zementstein- und Mörtelprismen

Da sich in den vorgehenden Untersuchungen gezeigt hat, dass möglicherweise neben dem Luftporengehalt auch die Feinheit der verwendeten Gesteinskörnung einen Einfluss auf den Frostwiderstand des Betons besitzt, wurden an Zementsteinen (ZS) und Modellmörteln/-betonen aus CEM I mit einem w/z-Wert von 0,6 unterschiedlichste Varianten der Vorlagerung und Lagerung während der Frostprüfung mit Temperaturzyklen gemäß CIF-Verfahren getestet. Die Hauptvariable war die Wahl der Korngröße der Gesteinskörnung. Diese wurde in den Körnungen 1 – 2 mm und 2 – 4 mm gewählt, um die Oberfläche zur Bildung von Kontaktzonen und die korngrößenabhängige Dicke der Kontaktzone zu variieren [6], [7]. Bei einigen Versuchen konnten die Proben während des Befrostens Wasser saugen, andere waren versiegelt. Bei der Vorlagerung kamen drei Varianten zum Einsatz: Versiegelt bis zur Prüfung, von Beginn an unter Wasser, und letztere auch noch mit zusätzlicher Beaufschlagung mit 150 bar Wasserdruck vor der Prüfung. Teilergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abb. 8 dargestellt.

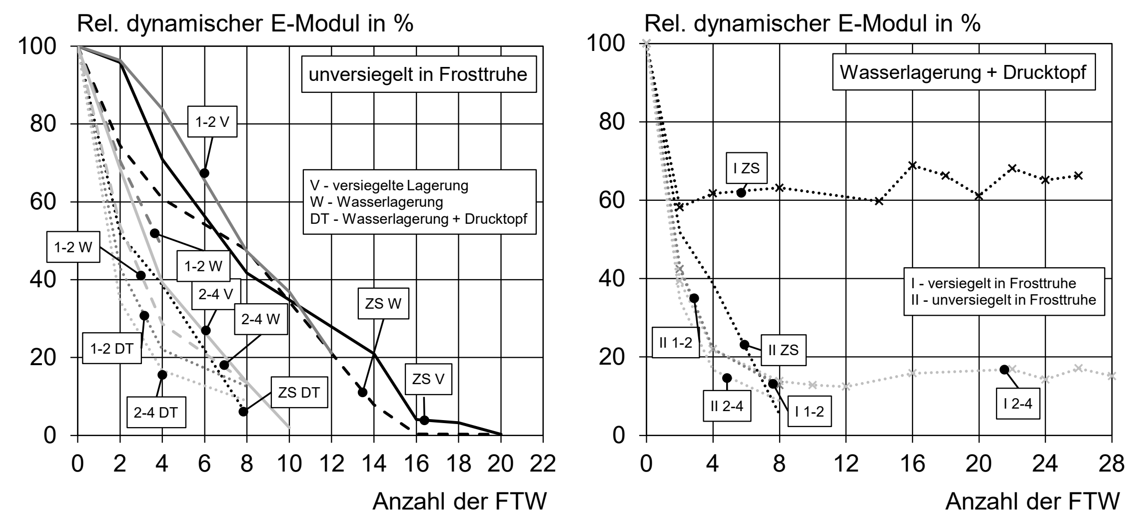


Abb. 8: Relative dynamische E-Moduln in Abhängigkeit der Frosttauwechselanzahl, links Einfluss der Vorlagerung, rechts Einfluss der Lagerung während der Befrostung

Die Vorlagerung hat unabhängig davon, ob Gesteinskörnung mit einer Kontaktzone in der Matrix oder reiner Zementstein vorliegt, nur einen Einfluss auf die Geschwindigkeit des Abfalls des E-Moduls. Bei einer versiegelten Lagerung dauert es etwas länger bis zum Schadenseintritt im Vergleich zu bereits vor der Prüfung wassergesättigten Proben. Sobald ein bestimmter Wassersättigungsgrad infolge des Wassersaugens beim Befrosten eintritt, kommt es zum Schaden. Zementstein (ZS) zeigt den langsamsten Schadensfortschritt, die Proben mit Gesteinskörnung einen schnelleren. Daraus lässt sich folgern, dass mit vorhandener Kontaktzone ein schnellerer Schädigungsfortschritt erwartet werden kann. Abb. 8 rechts zeigt, dass trotz völliger Wassersättigung (Drucktopf 150 bar) vor der Frostprüfung der Zementstein bei versiegelter Lagerung (kein Wassersaugen während der Prüfung) am besten abschneidet. Die Trennschärfe zum Einfluss der Kontaktzone ist in diesen Voruntersuchungen zwar noch nicht sehr groß, dennoch zeigt sich der Trend, dass mit zunehmendem Größtkorndurchmesser die Betone frostempfindlicher sind, was auf eine dickere Kontaktzone zurückzuführen sein könnte.

4. Zusammenfassung

Anhand der Untersuchungen ist ersichtlich, dass die Feinheit der Sieblinie den Luftporengehalt im Frischbeton beeinflusst. Der Luftporengehalt steigt mit zunehmender Feinheit der Sieblinie.
Anhand der Messungen mit dem LP-Topf zeigte sich, dass die Wahl der Sieblinie einen Einfluss auf den Luftporengehalt besitzt. Dies zeigt sich besonders deutlich bei der Variation der Sandsieblinie im Feinstbereich (Sieblinienvariation 2). Je feiner die Sieblinie ist, umso höher ist der Luftporengehalt.
Bei Variation des Sandgehaltes besitzen allein die Betone mit den feinsten Sieblinien erhöhte Luftporengehalte. Dies spricht für eine Mindestfeinheit der Sieblinie, ab der der Luftgehalt im Frischbeton beeinflusst wird.
Von den 16 Mischungen wurden 6 im CIF-Test auf ihren Frostwiderstand untersucht. Bei den CEM I-Betonen zeigte sich, dass bei großen Unterschieden im Luftporengehalt auch Unterschiede im Ergebnis des Frostwiderstandes auftreten. Unterschiedliche Frostergebnisse bei annähernd gleichen Luftporengehalten lassen den Schluss zu, dass auch die Feinheit der Sieblinie eine zusätzliche Rolle spielt. Dies zeigte sich als

Trend in weiterführenden Untersuchungen zum Einfluss der Gesteinskorngröße auf den Frostwiderstand von Beton.
Bei den ausgewählten CEM III-Betonen, die unterschiedliche Luftporengehalte aufwiesen, ist kein Unterschied beim relativen dynamischen E-Modul erkennbar. Dies lässt sich eventuell darauf zurückführen, dass die Luftporengehalte grundsätzlich zu gering waren, um Unterschiede bei der Schädigungsrate erkennbar werden zu lassen.
Aus den wenigen Untersuchungen lässt sich ein Einfluss des Feinstsandanteiles auf den Luftgehalt und bei CEM I-Betonen auf den Frostwiderstand ableiten. Es sollte daher in Zukunft bei der Entwicklung von Betonen auf die Zusammensetzung der Sieblinie im Feinstbereich geachtet werden.

Literatur

[1] Brameshuber, W.; Kerschl, C.; Rahimi, A.; Spörel, F.: HOZ-Betone in Auslagerung nach XF1 und XF3: Expanse of Concretes with Blastfurnace Cement in XF1 and XF3. Aachen : Institut für Bauforschung, RWTH Aachen University, 2015. - Forschungsbericht Nr. F 878/2

[2] Bundesanstalt für Wasserbau; BAW: Merkblatt Frostprüfung von Beton (MFB) (Ausgabe: September 2012). Karlsruhe, Hamburg, Ilmenau: Bundesanstalt für Wasserbau, 2012

[3] Weise, F.; Maier, B.; Alonso, M.T.; Müller, C.: Analyse des Verhaltens von Gesteinskörnungen im Beton bei Frosttauwechselbeanspruchung. Weimar: F.A. Finger Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität, 2012. - In: 18. Internationale Baustofftage, Weimar, 12.-15. September 2012, (Ludwig, H.-M. (Ed.)), S. 2 0453-2 0467

[4] Lang, I.; Setzer, M.J.: Einfluß von Feinstteilen auf Porenstruktur und Betoneigenschaften. In: TIZ 112 (1988), Nr. 4, S. 239-242

[5] Grübl, P.; Lemmer, C.: Einfluß des Mehlkorns auf den Widerstand von selbstverdichtendem Beton bei Einwirkung von Frost mit Taumitteln. Essen : Universität Essen, 2001. - In: 4. CDF- und CIF-Fachtagung, 4. Fachtagung der Universität Essen und WISSBAU Beratende Ingenieure, 10. Oktober 2001 in Essen, S. 30-43

[6] Ping, X.; Beaudoin, J.J.; Brousseau, R.: Effect of Aggregate Size on Transition Zone Properties at the Portland Cement Paste Interface. In: Cement and Concrete Re-search 21 (1991), Nr. 6, S. 999-1005

[7] Elsharief, A.; Cohen, M.D.; Olek, J.: Influence of Aggregate Size, Water Cement Ratio and Age on the Microstructure of the Interfacial Transition Zone. In: Cement and Concrete Research 33 (2003), Nr. 11, S. 1837-1849

Ansprechpartner:

Dipl.-Ing. Christiane Kerschl kerschl@ibac.rwth-aachen.de
Institut für Bauforschung (ibac), RWTH Aachen University
Schinkelstraße 3

52062 Aachen

Peyerl, M.; Krispel, St.

Auswirkungen von Herstellungsparametern auf die Frost-Tausalzbeständigkeit von Betonfahrbahndecken

Einleitung

Betonfahrbahnen sind im Laufe ihrer Lebensdauer hohen Belastungen aufgrund von Verkehr und Umweltbedingungen ausgesetzt. Um diesen äußeren Einflüssen – insbesondere der Frost-Tausalz-Beständigkeit - zu widerstehen werden an Betondecken hohe Anforderungen gestellt, die über die gesamte Lebensdauer zu gewährleisten sind. Zur Sicherstellung einer gleichbleibend hohen Qualität, definieren Richtlinien und Normen Anforderungen an den Bindemittelgehalt, den W/B-Wert, das Luftporensystem sowie die Nachbehandlung. Kommt es zur Nichteinhaltung einer oder mehrerer dieser Grenzwerte, ist diese Beständigkeit gegenüber Umwelteinwirkungen nicht mehr im erforderlichen Maße sichergestellt. Umfangreiche Untersuchungen zeigen, in wie weit sich Unterschreitungen der definierten Grenzwerte, Schwankungen im Herstellungsprozess oder eine ungenügende Nachbehandlung negativ auf die Frost-Tausalz-Beständigkeit des Betons und sich damit einhergehend auf eine Verkürzung der Lebensdauer auswirken.

Historische Entwicklung und Stand der Technik

Betonstraßen werden seit Beginn des 20. Jahrhunderts im deutschsprachigen Raum hergestellt. Es setzten sich schon sehr früh Erkenntnisse durch, dass zur Vermeidung von Rissen Querfugen sowie eine sorgfältige Nachbehandlung erforderlich sind. Während das Wissen über Zusammensetzung des Betons und Wasserzement-Wert (W/Z-Wert) noch sehr gering waren, wurde auf eine sorgfältige Nachbehandlung großen Wert gelegt [1]. In Österreich wurde die erste Betonfahrbahndecke im Jahr 1904 in Amstetten gebaut. Die Herstellung von weiteren Verkehrsflächen erfolgte beispielsweise ab 1927 in Wien. Schon damals wurde zweischichtig mit 20 cm Unterbeton und 5 cm Oberbeton eingebaut [2].

Erst viel wurde erkannt, dass zur Sicherstellung einer ausreichenden Frost-Tausalz-Beständigkeit von Beton die Einführung einer ausreichenden Menge von möglichst feinen und eng beieinanderliegenden Luftporen erforderlich ist. Hierfür werden Anforderungen in europäischen und nationalen Regelwerken definiert. EN 206 [3] spezifiziert lediglich eine Empfehlung für den Mindestgesamtluftgehalt. Eine genaue Definition der Anforderungen an die Porenverteilung erfolgt in den nationalen Regelwerken für Beton (z.B. ÖNORM B4710-1 [4] bzw. RVS 08.17.02 [5] oder TL Beton-StB [6]). In Österreich werden zur Sicherstellung einer ausreichenden Frost-Tausalz-Beständigkeit die Luftporenkennwerte Mikroluftgehalt L300 und Abstandsfaktor AF herangezogen. Die mikroskopische Bestimmung erfolgt an geschnittenen und geschliffenen Probeplatten durch Ablesen einer Reihe von Messlinien. Abbildung 1 zeigt eine geschliffene Straßenoberbetonprobe zur Ermittlung der Luftporenkennwerte.

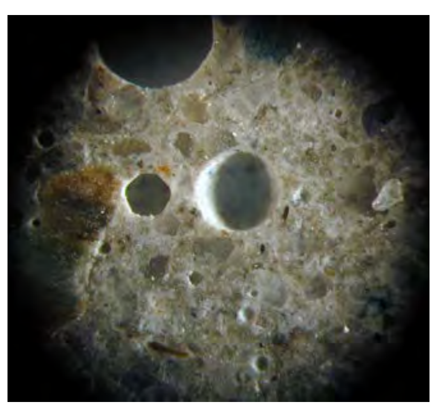


Abbildung 1: Geschliffene Straßenoberbetonprobe unter dem Mikroskop

Prüfprogramm und Herstellung der Probekörper

Generell erfolgte die gesamte Versuchsplanung und Herstellung der Probekörper auf Basis einer Grundrezeptur mit einer für Betonfahrbahndecken mit Waschbetonstruktur typischen Zusammensetzung [5]. Primäres Ziel war, zu untersuchen inwieweit sich Veränderungen im Luftporensystem, im W/B-Wert, in den Witterungseinflüssen sowie in der Nachbehandlung auf die Beständigkeit von Waschbetonoberflächen auswirken. Hierfür wurden Betonrezepturen mit variierten W/B-Wert und Zielluftgehalten hergestellt und jeweils unterschiedlich gut nachbehandelt und teilweise einer kontrollierten Bewitterung im Windkanal ausgesetzt.

Die zur Untersuchung herangezogenen Basisrezepturen und ausgewählte Ergebnisse der Frischbetonprüfungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Dabei bezeichnet MV2…den verwendeten Luftporenbildner 2, MV21… den W/B-Wert 0,38, MV22… den W/B-Wert 0,42, MV23… den W/B-Wert 0,47. Der W/B-Wert von 0,38 repräsentiert jenen der Erstprüfung, von 0,42 jenen der Bauausführung und von 0,47 eine unzulässig hohe Überschreitung des Wassergehaltes. Die letzten Buchstaben A, B und C der Bezeichnung (z. B. MV21A) geben über die Güte des angestrebten Luftporensystems (A Luftgehalt „hoch“, B Luftgehalt „normal“ und C Luftgehalt „zu nieder“) Auskunft. Luftgehalt „zu nieder“ sollte in jedem Fall auch negative Luftporenkennwerte L300 und AF implizieren. Der Bindemittelgehalt betrug jeweils 450 kg/m³, der Wassergehalt W wurde je nach Ziel-W/B-Wert variiert. Im Rahmen der Frischbetonprüfung erfolgten die Ermittlung des Luftgehaltes L, des Verdichtungsmaßes V sowie der Rohdichte ρ (alle 60 Minuten nach Wasserzugabe).

Die Probekörper der in Tabelle 1 zusammengestellten Mischungsverhältnisse wurden unterschiedlich nachbehandelt. Es wurde auf je einer Probekörperserie die vom Hersteller angegebene Nachbehandlungsmittelmenge appliziert (Bezeichnung mit I, II und III mit jeweils 100 %, 50 % und 0 % der erforderlichen Nachbehandlungsmittelmenge). Diese Variationen sollten zeigen, wie sich Baustelleneinflüsse (z.B. Wind und dadurch ungenügende Nachbehandlungsmittelmenge auf der Oberfläche) auf die Güte und Beständigkeit von Waschbetonoberflächen auswirken. In einem weiteren Schritt wurde an ausgewählten Mischungsverhältnissen auch die Lagerungstemperatur von 20 °C auf 38 °C erhöht sowie Proben im Windkanal bei einer Geschwindigkeit von 1 m/s gelagert. Diese Untersuchungen sollten zeigen, wie sich beispielsweise die Herstellung von Betondecken bei hoher Temperatur bzw. verstärktes Austrocknen durch Wind auf die Güte und Beständigkeit der Oberflächen auswirken kann.

Tabelle 1: Auszug der untersuchten Betonrezepturen und Ergebnisse der Betonprüfung

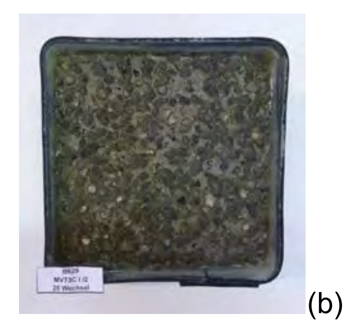
Mischungs-verhältnis	W	ρ_{60}	V_{60}	L_{60}	L_{ges}	L300	AF	Porosität bei 10 µm
	[kg/m³]	[kg/m³]	[-]	[%]	[%]	[%]	[mm]	[Vol-%]
MV21A	170	2407	1,42	5,1	4,4	2,4	0,16	11,8
MV21B	170	2449	1,45	4,0	4,4	1,8	0,28	11,0
MV21C	170	2450	1,44	3,4	3,3	1,2	0,33	13,4
MV22A	190	2300	1,35	7,6	8,4	5,7	0,10	17,4
MV22B	190	2353	1,34	5,0	5,9	4,0	0,14	14,2
MV22C	190	2422	1,43	3,1	4,3	2,4	0,22	12,3
MV23A	210	2279	1,09	7,4	9,2	7,5	0,10	18,8
MV23B	210	2351	1,12	5,5	6,6	4,6	0,15	16,5
MV23C	210	2392	1,12	3,3	3,3	2,0	0,18	19,3

Prüfergebnisse und Analyse

Zur Charakterisierung der Betonkennwerte bzw. deren Auswirkungen auf das Beständigkeitsverhalten wurden der Gesamtluftgehalt L_{ges} sowie die Luftporenkennwerte L300 und AF ermittelt. Die Untersuchung der Luftporenkennwerte erfolgt durch Ablesen einer Reihe von Messlinien wobei die Anzahl der durch die Messlinien geschnittenen Poren sowie die Sehnenlängen notiert werden. Die mathematische Analyse erfolgt gemäß ONR 23303 [7] auf Basis der ÖNORM EN 480-11 [8]. Zur Beurteilung der Beständigkeit wurde weiters die Abwitterung der Oberfläche analog der Prüfung der gleichwertigen Beständigkeit für die Expositionsklasse XF4 gemäß ONR 23303 [7] bzw. CEN TS 2390-9 [9] mit dem Plattenprüfverfahren ermittelt.

Abbildung 1 zeigt exemplarisch die Oberflächenabwitterung eines Probekörpers vor der Beanspruchung sowie nach 28 und 56 Frost-Tauwechselzyklen. Bei diesem Prokörper wurden nach 56 Frost-Tauwechseln bereits vereinzelt Kornausbrüche festgestellt die sowohl das Ergebnis als auch die Prüfstreuung der Messung der Oberflächenabwitterung stark beeinflussen.


(a)


(b)


(c)

Abbildung 1: Exemplarische Darstellung der Oberfächenabwitterung eines Probekörpers vor der Frost-Tausalz-Beanspruchung (a) sowie nach 28 (b) und 56 Frost-Tauwechselzyklen

Wesentlich für die weitere Beurteilung war eine detaillierte Betrachtung der Zusammenhänge zwischen Luftgehalt, Luftporenkennwerte L300 und AF und den jeweiligen Oberflächenabwitterungen. Diese Zusammenhänge sind Abbildung 2 zu entnehmen. Zusätzlich sind in diesen Abbildungen die Mindestanforderung an den Luftgehalt und die Luftporenkennwerte für Straßenoberbeton gemäß RVS 08.17.02 [5] angegeben. Diese betragen für den Luftgehalt im Frischbeton ≥ 4,0 %, für die Luftporenkennwerte L300 ≥ 1,8 % bzw. AF ≤ 0,18 (Anforderung für Erstprüfung).

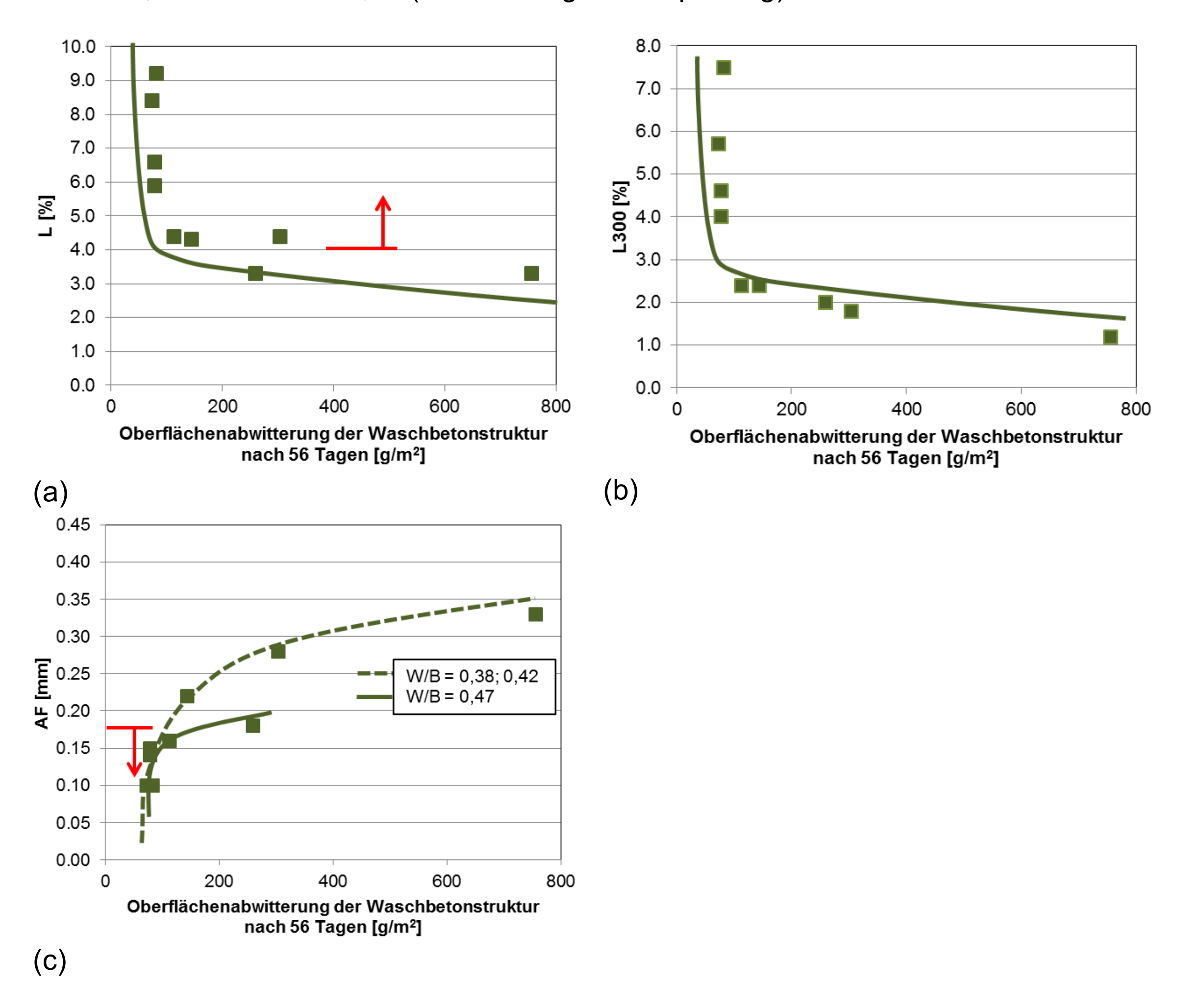


Abbildung 2: Exemplarische Darstellung der Zusammenhänge Oberflächenabwitterung und jeweils Gesamtluftgehalt im Frischbeton (a), Luftporenkennwert L300 (b) und Abstandsfaktor AF eines in den Versuchsreihen herangezogenen Luftporenbildners

Abbildung 2(a) zeigt, dass bei einem Gesamtluftgehalt unter 4 % ein deutlich merkbarer Anstieg der Oberflächenabwitterung beobachtet werden kann. Ein ähnlicher Zusammenhang konnte auch beim Luftporenkennwert L300 beobachtet werden. Hier wurde unabhängig vom W/B-Wert ein Anstieg der Abwitterungen bei Unterschreiten der definierten Anforderung von 2,0 festgestellt (Abbildung 2(b)). Eine differenzierte Betrachtung war bei der Beurteilung des Zusammenhanges zwischen Oberflächenabwitterung und Abstandsfaktor, wie aus Abbildung 2(c) zu entnehmen, erforderlich. Generell zeigte sich, dass bei einer Überschreitung der in RVS 08.17.02 [5] definierten

Grenzwerte von AF ≤ 0,18 für Erstprüfung bzw. ≤ 0,21 für die Bauausführung die Abwitterung stark zunimmt. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass bei hohen W/B-Werten von 0,47 dieser Anstieg schon bei einem Abstandsfaktor ≤ 0,15 beobachtet werden konnte. Durch diese Ergebnisse konnte klar belegt werden, dass bei Überschreiten der derzeit in RVS 08.17.02 [5] definierten Anforderungen jeweils mit einer progressiv voranschreitenden Schädigung der Oberflächenstruktur im Rahmen der durchgeführten Zeitrafferuntersuchungen zu rechnen ist.

Ein weiterer wesentlicher Bestandteil der Untersuchungen war, Zusammenhänge zwischen Nachbehandlungsqualität und Beständigkeit gegenüber Frost-Tauwechsel-Beanspruchung zu finden. Abbildung 3 zeigt detailliert die Ergebnisse der Oberflächenabwitterung in Abhängigkeit der Nachbehandlungsqualität (I 100 %, II 50 % bzw. III 0 % der erforderlichen Menge an Nachbehandlungsmittel).

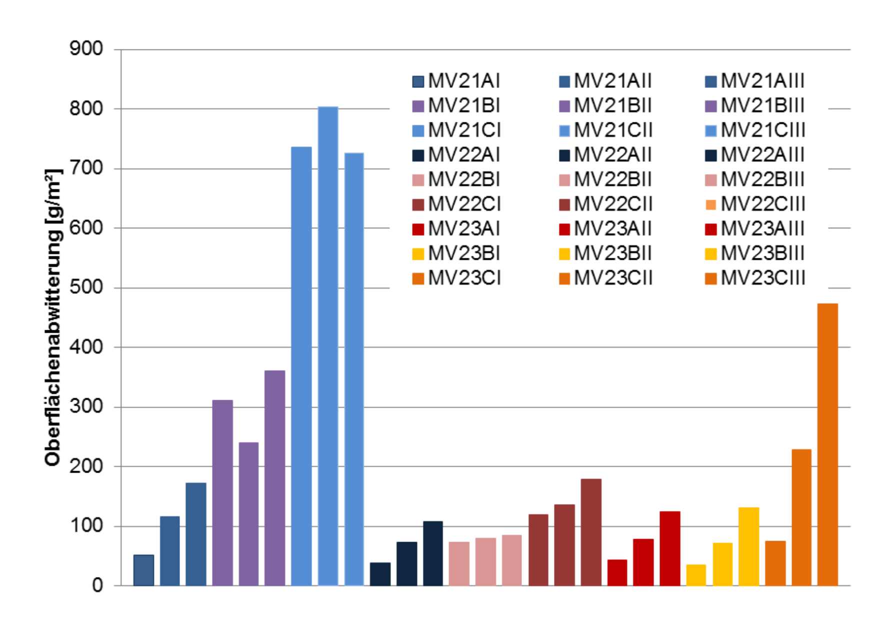


Abbildung 3: Oberflächenabwitterung mit Einfluss des Zielluftgehaltes (Zielluftgehalt hoch A, normal B und zu nieder C) und der Nachbehandlungsarten I, II und III (jeweils 100 %, 50 % und 0 % der erforderlichen Menge an Nachbehandlungsmittel)

Abbildung 3 zeigt, dass die Oberflächenabwitterung grundsätzlich sowohl bei schlechterem Luftporensystem (A Zielluftgehalt hoch, B Zielluftgehalt normal und C Zielluftgehalt zu nieder) als auch bei schlechterer Nachbehandlungsqualität zunimmt (I, II und III mit jeweils 100 %, 50 % und 0 % der erforderlichen Menge). Ein Einfluss des W/B-Wertes (MV 21 W/B-Wert = 0,38, MV22 W/B-Wert = 0,42 und MV23 W/B-Wert = 0,47) auf die Oberflächenabwitterung ist nicht direkt zu erkennen, da bei den Versuchen durch niedrige W/B-Werte grundsätzlich nur ein geringerer Gesamtluftgehalt und dadurch ein deutlich schlechteres Luftporensystem erzielt wurde.

Die oben gezeigten Zusammenhänge spiegeln Laborbedingungen wieder. Zur besseren Abbildung der Baustellenbedingungen im Labor erfolgte die Simulation von drei unterschiedlichen Klimabedingungen. Hierfür wurden Proben nach dem Ausbürstvorgang mit 100 %, 50 % und 0 % der erforderlichen Nachbehandlungsmittelmenge bei 20 ± 2 °C, bei 20 ± 2 °C und Windgeschwindigkeit von 1 m/s und bei 38 ± 2 °C für jeweils 7 Tage gelagert. Im Alter von 28 Tagen wurden an den Proben die Abwitterungen analog Prüfung der gleichwertigen Beständigkeit für die Expositionsklasse XF4 mit 56

Frost-Tauwechselzyklen und die Porenvolumenverteilung durch Quecksilberintrusion der Oberfläche analog DIN 66133 [10] ermittelt. Abbildung 4 zeigt die jeweilige Oberflächenabwitterung in Relation zur Nachbehandlungsqualität und Lagerungsbedingungen.

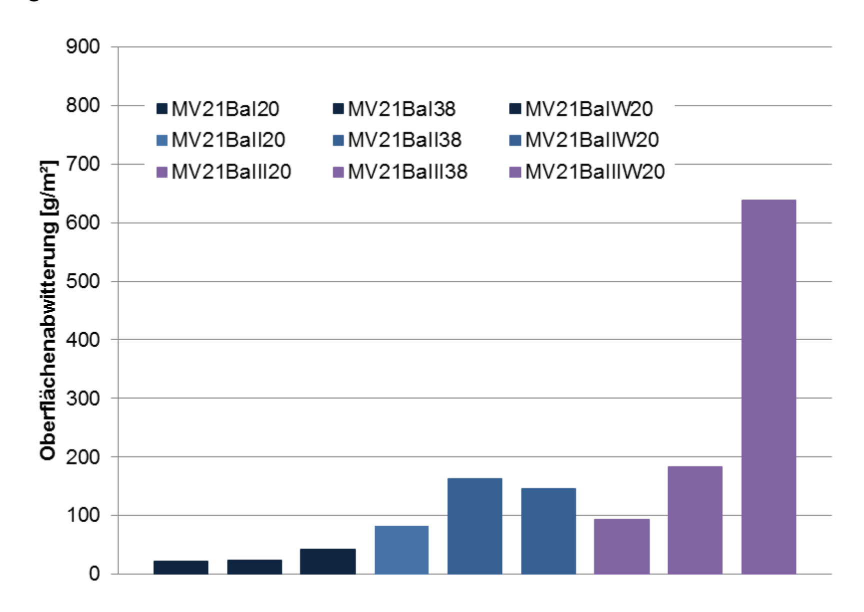


Abbildung 4: Oberflächenabwitterung mit Einfluss der Nachbehandlungsarten I, II und III (jeweils 100 %, 50 % und 0 % der erforderlichen Menge an Nachbehandlungsmittel) und der Lagerungsbedingungen (20 ± 2 °C, bei 20 ± 2 °C und Windgeschwindigkeit von 1 m/s und bei 38 ± 2 °C)

Abbildung 4 lässt deutlich erkennen, dass bei guter Nachbehandlungsqualität (I) die Abwitterungen, weitgehend unabhängig von den Lagerungsbedingungen, generell niedrig sind. Wird die Nachbehandlungsqualität entsprechend üblicher Baustellenbedingungen verschlechtert (z.B. II 50 % der erforderlichen Nachbehandlungsmittelmenge), ist bereits mit einer deutlichen Steigerung der Abwitterung zu rechnen. Wird kein Nachbehandlungsmittel aufgebracht, wirkt sich vor allem die Lagerung im Windkanal extrem auf das Oberflächenabwitterungsverhalten aus. Entsprechende Nachbehandlung ist bei hohen Windgeschwindigkeiten zur Sicherstellung einer ausreichenden Oberflächenqualität daher besonders wichtig.

Ein zusätzliches Qualitätskriterium für die Beständigkeit von Betonoberflächen ist deren Porosität. Diese ist generell mit dem W/B-Wert korrelier bar. Steigt der W/B-Wert ist im Bindemittelleim mehr Wasser zur Verfügung, welches im Zuge des Hydratationsprozesses nicht verbraucht wird und bei späterer Verdunstung Hohlräume hinterlässt. Weiters führt eine ungenügende Nachbehandlung (z.B. durch zu rasches Verdunsten des Wassers an der Oberfläche) zu einer deutlich schlechteren Betonqualität und somit höhere Porosität in den oberflächennahen Zonen. Im Rahmen dieses Projektes konnten einerseits der Einfluss unterschiedlicher W/B-Werte als auch andererseits der Einfluss unterschiedlicher Nachbehandlungsqualität auf die Porosität der Oberfläche untersucht werden. Diese Zusammenhänge sind Abbildung 5 zu entnehmen.

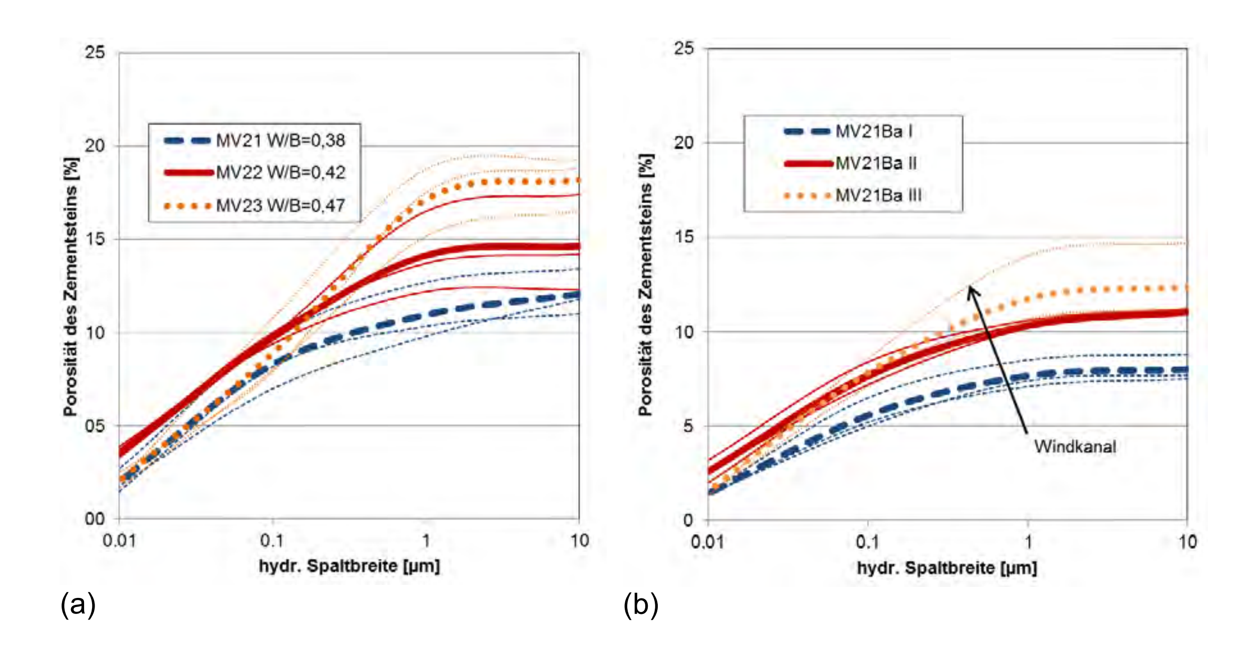


Abbildung 5: Einfluss des W/B-Wertes (a) und der Nachbehandlungsqualität (b) auf die Porosität der Bindemittelmatrix

Abbildung 5 (a) zeigt den Einfluss des W/B-Wertes auf die Porosität bei unterschiedlichen Spaltbreiten (Porendurchmesser) bzw. auf die Gesamtporosität des Zementsteines. Die mittleren Gesamtporositäten bei einer Spaltbreite von 10 µm betragen für den W/B-Wert von 0,47 etwa 18 Vol-% bzw. für den W/B-Wert von 0,38 etwa 12 Vol-%. Abbildung 5 (b) zeigt den Einfluss der Nachbehandlungsqualität (I, II und III mit jeweils 100 %, 50 % und 0 % der erforderlichen Menge) bzw. der Lagerungsart auf die Porosität der oberflächennahen Zone. Es stellen sich deutliche Unterschiede der Porosität in Relation zur Nachbehandlungsqualität dar. Darüber hinaus gedingt die Lagerung im Windkanal eine deutlich höhere Oberflächenporosität als vergleichbare Proben mit identer Nachbehandlung und Lagerung bei 20 °C bzw. auch 38 °C. Aufgrund dessen ist der negative Einfluss von Wind bei frischen Betonoberflächen weit kritischer einzustufen als der Einfluss von hohen Temperaturen.

Zusammenfassung

Die Herstellung von Betondecken ist eine anspruchsvolle Bauweise, deren Wirtschaftlichkeit nur dann gegeben ist, wenn diese eine entsprechend hohe Lebensdauer bei geringen Unterhaltungskosten aufweist. Ziel des Forschungsvorhabens war, unterschiedliche Schwankungen im gesamten Herstellungsprozess zu erfassen und deren Auswirkungen auf die Frost-Tausalz-Beständigkeit klar darzulegen. Hierbei wurden sowohl Einflussfaktoren der Betonqualität als auch der baupraktischen Ausführung untersucht.

Im Rahmen der Untersuchungen zeigte sich, dass zwischen Beständigkeit und den Luftporenkennwerten am Festbeton relevante Zusammenhänge gefunden werden konnten. Werden die am Festbeton ermittelten Luftporenkennwerte mit den Oberflächenabwitterungen verglichen, wird deutlich, dass die grundsätzlich in RVS 08.17.02 [5] definierten Grenzwerte für Gesamtluftgehalt, Mikroluftgehalt bei 300 µm und Abstandsfaktor sinnvoll gewählt sind. Bei Unterschreitung dieser Grenzwerte ist ein signi-

fikanter Anstieg der Oberflächenabwitterungen und demgemäß eine eingeschränkte Beständigkeit zu beobachten.

Ein weiterer wesentlicher Bestandteil der Untersuchungen war, Zusammenhänge zwischen Nachbehandlungsqualität und Beständigkeit gegenüber Frost-Tauwechsel-Beanspruchung zu finden. Auf Basis der Versuchsergebnisse konnte dargelegt werden, dass sowohl die Abwitterung als auch die Porosität sowohl mit schlechterem Luftporensystem als auch mit abnehmender Nachbehandlungsqualität zunehmen.

Literatur

[1] Blab, R. et. al.: Betonstraßen – Das Handbuch, Zement + Beton Handels- und Werbeges.m.b.H. 2012

[2] Breyer, G.; Litzka, J.; Steigenberger, J.: Die Entwicklung der österreichischen Bautechnik, ÖVBB Wien 2007

[3] EN 206-1: Beton – Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität, Dezember 2013

[4] ÖNORM B 4710-1: Beton, Teil 1: Festlegung, Herstellung, Verwendung und Konformitätsnachweis, Österreichisches Normungsinstitut 2007

[5] RVS 08.17.02: Technische Vertragsbedingungen- Betondecken – Deckenherstellung FSV Wien 2011

[6] TL Beton-StB: Technische Lieferbedingungen für Baustoffe und Baustoffgemische für Tragschichten mit hydraulischen Bindemitteln und Fahrbahndecken aus Beton, 2007

[7] ONR 23303: Prüfverfahren Beton (PVB) – Nationale Anwendung der Prüfnormen für Beton und seiner Ausgangsstoffe, Österreichisches Normungsinstitut, 01.09.2010

[8] ÖNORM EN 480-11: Zusatzmittel für Beton, Mörtel und Einpressmörtel - Prüfverfahren – Teil 11 Bestimmung von Luftporenkennwerten am Festbeton, 01.12.2005

[9] CEN/TS 12390-9 Prüfung von Festbeton – Teil 9: Frost- und Tausalz-Wiederstand – Abwitterung: 2006

[10] DIN 66133, Ausgabe 1993: Bestimmung der Porenvolumenverteilung und der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Quecksilberintrusion. Deutsches Institut für Normung e. V., 1993

Verfasser

DI Dr. Martin Peyerl
Smart Minerals GmbH
Reisnerstraße 53
A – 1030 Wien
peyerl@smartminerals.at
www.smartminerals.at

Mag.(FH) DI Dr. Stefan Krispel
Smart Minerals GmbH
Reisnerstraße 53
A - 1030 Wien
krispel@smartminerals.at
www.smartminerals.at

Hilbig, H., Löhr, E., Gutberlet, T., Beddoe, R.E.

Einfluss aluminiumhaltiger Zusatzstoffe auf die Struktur und Festigkeit der korrodierten Schicht von Beton beim Säureangriff

1. Einleitung

Die Lebensdauer von Betonbauteilen in Industrie und Landwirtschaft kann durch den lösenden Angriff von aggressiven Medien erheblich reduziert werden. Betonflächen in Kontakt mit Gülle, Silage, Biomasse für die Methanproduktion oder Enteisungsmittelbehältern an Flughäfen können einer Vielzahl von organischen Säuren ausgesetzt werden. Unbeschichtete Kühlturmoberflächen, die sogar einer Exposition über XA3 ausgesetzt werden, Abwasserleitungen, Strukturen für die geothermische Energiegewinnung, Betonpflaster und Industrieanlagen können durch aggressive anorganische Säuren angegriffen werden [1]. Neben hohen Kosten für die Erneuerung oder Instandsetzung ist eine Verkürzung der Lebensdauer mit Hinblick auf die Erhaltung von Ressourcen und die Reduzierung von CO_2-Emissionen ökologisch nachteilig.
Mit dem Ziel eines erhöhten Säurewiderstands werden zunehmend Betone mit weniger Portlandzementklinker und aluminiumhaltigen Zusatzstoffen wie Hüttensand, Steinkohlenflugasche oder Metakaolin hergestellt. Der Einfluss der Stoffe auf den Säurewiderstand ist nicht allein durch herkömmliche betontechnologische Kriterien zu verstehen, weil die Eigenschaften der korrodierten Schicht auf der Betonoberfläche - als Schutz vor der angreifenden Säure- maßgebend sind [2, 3].
Folglich ist der Einfluss aluminiumhaltiger Zusatzstoffe auf die mechanische Festigkeit der korrodierten Schicht und ihre Struktur ein wichtiger Faktor hinsichtlich des Säurewiderstands von Betonbauteilen. Um die Zusammenhänge zu verstehen, wurden Proben aus erhärteten Portlandzement/Metakaolin-Bindemittelmischungen in Salzsäure bei verschiedenen pH-Werten gelagert. Die korrodierten Proben wurden mit Kernspinresonanz (^{29}Si- und ^{27}Al-NMR) untersucht, um Aussagen zur Struktur der CSH-Phasen (Vernetzung, Polymerisation, Si-, Al-Einbau) zu ermöglichen. Die Festigkeiten wurden über Vickers-Härtebestimmungen mit einem Mikroindenter untersucht, die Elementverteilungen innerhalb der Proben mit LA-ICP-MS und die Phasenzusammensetzung mit Röntgenpulverdiffraktometrie.

2. Versuchsdurchführung
2.1. Ausgangsmaterial

Zwei verschiedene Pasten wurden bei Wasser-Bindemittel-Werten von 0,4 hergestellt. Die Bindemittel bestanden aus a) reinem Portlandzement CEM I 42,5 R (CEM), b) CEM I 42,5 R mit 10 M.% Metakaolin (10MK). Die Details zur Herstellung der Probekörper (Scheiben, Durchmesser 30 mm, Dicke 3 mm) und deren Behandlung (28 d) mit Salzsäure in einem Autotitrator werden in [4] beschrieben.

2.2. LA-ICP-MS

Nach der Säurebehandlung wurde für jede Mischung jeweils ein Scheibenbruchstück pro pH-Wert und zusätzlich eine nicht säuregelagerte Referenz zusammen in Epoxidharz eingegossen. Nach Aushärten des Harzes wurden diese zur Freilegung des Querschnitts senkrecht zur Scheibenoberfläche gesägt und in den Probenhalter des Messgerätes eingebaut. Das Messgerät besteht aus zwei Hauptkomponenten: In der Laserablationseinheit, hier ein New Wave NWR 213, wird mit einem energiereichen Laserstrahl (Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser mit 213 nm

Wellenlänge) Material von der Probenoberfläche ablatiert. Dieses Material wird mit He als Trägergas in die gekoppelte ICP-MS, hier ein Quadrupol-ICP-MS NexION 300D von Perkin Elmer, transportiert, dort in der ICP-Flamme ionisiert und anschließend in der MS-Einheit analysiert. Weitere Details sind in [5] zu finden.

2.3. µ-Indenter

Für die Härtebestimmungen an den Oberflächen der Probekörper wurden Bruchstücke der Scheiben flach auf einen Zementsteinsockel mit Epoxidharz aufgeklebt (Abb. 1, links) und jeweils mindestens 13-mal die Vickershärte gemessen. Zusätzlich wurden die für die LA-ICP-MS hergestellten Probekörper auf Zementsteinsockel aufgeklebt und die Änderungen der Härten über die Scheibenquerschnitte untersucht (Abb. 1, mitte). Die genauen Messangaben für den Indentationsvorgang sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Für die Indentation der Querschnitte wurde das in Abb. 1, rechts, wiedergegebene Schema verwendet. Bei der Auswertung wurde zwischen dem Innen- und Außenbereich unterschieden.



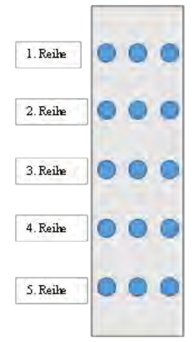


Abb.1: Beispielprobekörper für die µ-Indentation, links: Oberflächenmessung; mittig: Querschnittmessungen; rechts: Indentationsschema

Tab. 1: Einstellungen des Mikroindenters für die Messung der Vickershärten

Bezeichnung	**Wert**	**Kommentar**
Prüfkraft	3 N	maximale Indentationskraft
Belastungsrate	6 N/min	Belastungsbetrag bis die Maximalkraft erreicht ist
Entlastungsrate	6 N/min	Entlastungsbetrag bis die Maximalkraft wieder Null ist
Anfahrgeschwindigkeit	15 µm/min	Geschwindigkeit bis die Indenterspitze die Probenoberfläche erreicht hat
Kontaktkraft	10 mN	Ansetzkraft; ab dieser Kraft beginnt die Aufzeichnung des Kraft/Eindringtiefe-Diagramms

2.4. Festkörper-NMR-Spektroskopie

Für die NMR-Spektroskopie wurden jeweils eine Scheibe pro Lagerung sowie eine Referenzprobe in Isopropanol fein gemahlen. Die Festkörper-NMR-Untersuchungen wurden an einem Spektrometer der Firma Bruker vom Typ Avance 300 (Magnetfeldstärke 7,0455 T) durchgeführt. Die ^{29}Si-NMR-Messungen erfolgten in 7mm-Rotoren bei einer Resonanzfrequenz von 59,63 MHz. Die NMR-Spektren wurden mit Single-Pulse (SP)-Technik bei Rotation mit 5 kHz um den Magischen Winkel (MAS) aufgezeichnet. Es wurde mit Pulswiederholzeiten von 5 s und einer Pulszahl von 10000 bis 20000 gearbeitet. Die chemischen Verschiebungen der ^{29}Si-NMR-Signale wurden relativ zu externem Tetramethylsilan gemessen. Die ^{27}Al-NMR-Messungen

erfolgten in 4mm-Rotoren bei einer Resonanzfrequenz von 78,21 MHz. Die NMR-Spektren wurden mit Single-Pulse (SP)-Technik bei Rotation mit 14 kHz um den Magischen Winkel (MAS) aufgezeichnet. Es wurde mit Pulswiederholzeiten von 0,5 s und einer Pulszahl von 2000 gearbeitet. Die chemischen Verschiebungen der ^{27}Al-NMR-Signale wurden relativ zu externem $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ gemessen. Die Zuordnung der Signale für die Baugruppen erfolgte nach der Q^n-Nomenklatur [3, 4]. Zur Vermeidung von Verwechslungen wird bei der Interpretation von ^{27}Al-NMR-Spektren die Kleinschreibung (q^n) verwendet. Die quantitative Auswertung der ^{29}Si-NMR-Spektren wurde mit der Bruker WinNMR-Software durchgeführt.

3. Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 2 sind die Säureverbräuche der verschiedenen Versuchsreihen zusammengestellt. Erwartungsgemäß wurde bei den 10MK-Proben durch den geringeren Zementgehalt weniger Säure verbraucht. Die abgeflachten Kurven der pH 2 Lagerungen zeigen an, das hier jeweils die Korrosionsreaktionen abgeschlossen waren, während bei den niedrigeren pH-Werten dies noch nicht der Fall war.

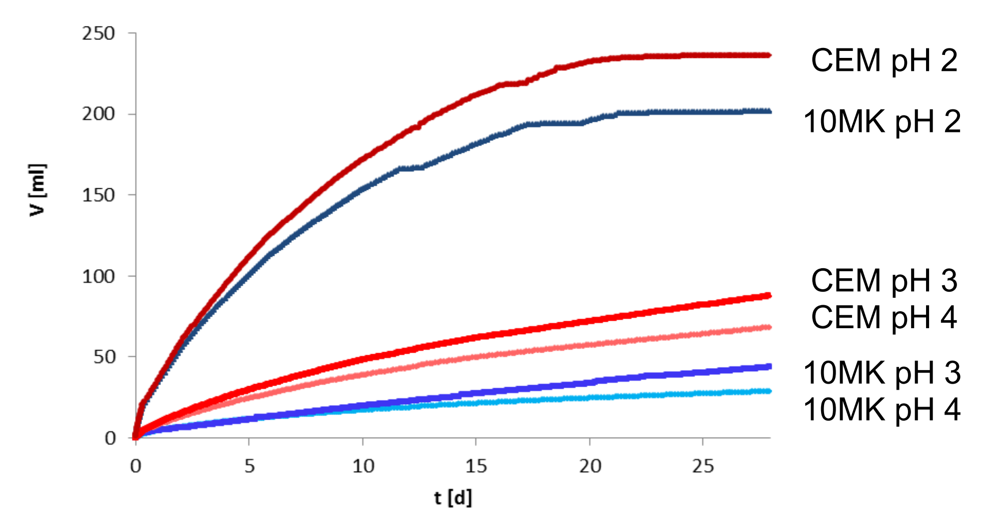


Abb.2: Verbrauch an 1 M HCl während der Lagerung von jeweils 3 Scheiben um den entsprechenden pH-Wert konstant zu halten

In Abb. 3 sind die Mikroskopieaufnahmen der Probenquerschnitte nach der Säurelagerung neben den Referenzproben dargestellt. Nach der Lagerung bei pH 4 sind nach 28 d keine sichtbaren Anzeichen von Korrosion vorhanden, während beide Proben bei pH 3 eine korrodierte Schicht aufweisen. Bei pH 2 dagegen sind in Übereinstimmung mit dem Säureverbrach beide Proben durchkorrodiert. Die Abnahme der Querschnitte der ursprünglich 3 mm dicken Scheiben (vgl. Tab. 2) vermittelt den Eindruck, dass die CEM-Proben einen höheren Säurewiderstand besitzen. Bestätigt wird dieser Eindruck durch die in der Mikroskopieaufnahme deutlich erkennbare korrodierte Schicht bei 10MK bei pH 3.

Tab. 2: Scheibenquerschnitte nach der HCl-Lagerung

		Ref.	pH 4	pH 3	pH 2
CEM	[mm]	3,0	3,0	2,9	1,8
10MK	[mm]	3,0	2,9	2,6	1,6

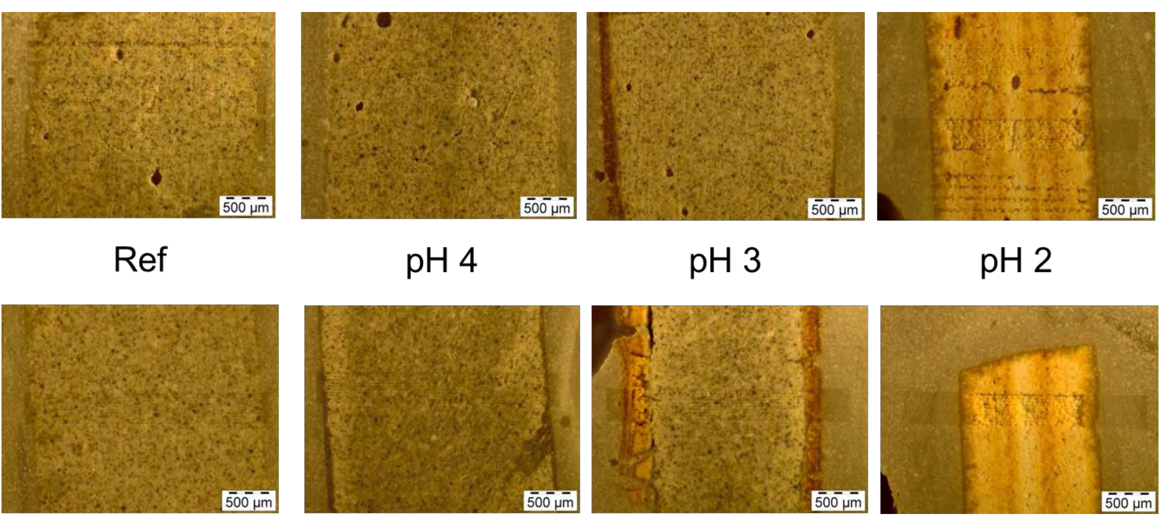


Abb. 3: Mikroskopieaufnahmen der Scheibenquerschnitte nach der Säurelagerung (HCl, 28d): oben CEM; unten: 10MK

In Abb. 4 und 5 sind die Ergebnisse der µ-Indentermessungen zusammengestellt. Der Zusatz von Metakaolin führt zu höheren Vickershärten bei den Referenzproben. Nach der Säurelagerung findet man an den Oberflächen deutlich niedrigere Härten, abhängig vom pH-Wert. Ein Einfluss des Zusatzstoffes ist nicht mehr erkennbar.

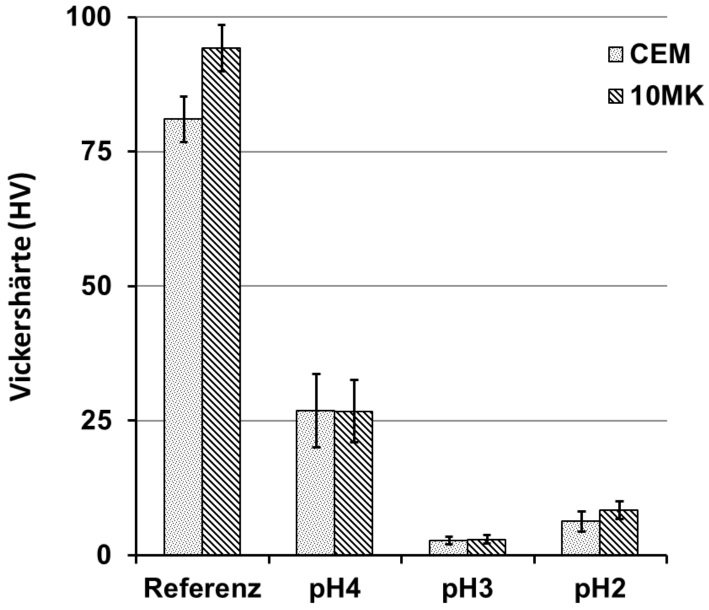


Abb. 4: Vickershärten an den Oberflächen nach 28 d in HCl

Auch in den Querschnitten (Abb. 5) zeigt sich eine pH-abhängige Erniedrigung der Härten. Dabei nehmen sie bei den CEM-Proben innen und außen ähnlich stark ab, d.h. es besteht ein gleichmäßiger Korrosionszustand über die gesamte Tiefe, was optisch nicht erkennbar war. Bei den 10MK-Proben ist die Härte im Innenbereich höher als im Außenbereich und insgesamt höher als bei den CEM-Proben, d.h. der Bereich unter der sichtbar korrodierten Schicht korrodiert mit MK langsamer. Bei pH 2 sind die Härten innen und außen wieder ähnlich und auf einem Niveau mit den CEM-Proben bzw. auch mit den Oberflächenmessungen.

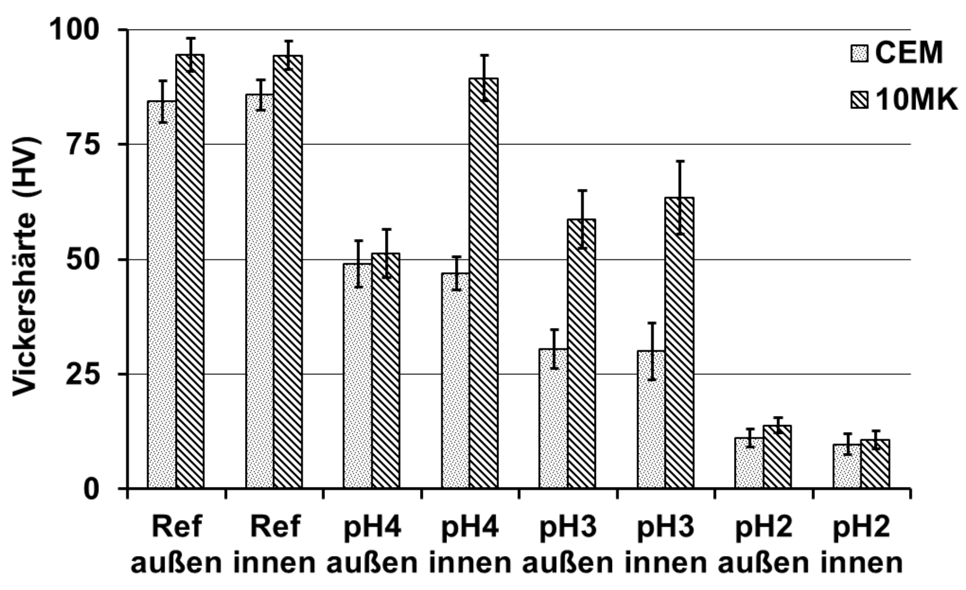


Abb. 5: Vickershärten an den Querschnitten nach 28 d in HCl

Die in Abb. 6 dargestellten ^{29}Si-NMR-Spektren zeigen den Einfluss der Säurelagerung auf die Struktur der CSH-Phasen. Obwohl optisch noch unverändert, sind schon bei pH 4 deutliche Veränderungen erkennbar. Im Vergleich zu den Referenzproben hat sich das Verhältnis der Q^1 und Q^2-Signale zu Gunsten der Q^2-Signale verschoben, die Kettenstruktur ist jedoch erhalten geblieben. Der Effekt ist bei der CEM-Probe deutlich stärker als bei der 10MK-Probe. Bei den pH 3 gelagerten Proben setzt sich dieser Trend fort, wobei nun auch deutliche Anteile an Q^3- und Q^4-Signale auf das Vorhandensein von vernetzten Korrosionsprodukten bei der 10MK-Probe hinweisen. Der optische Eindruck der pH 2 gelagerten Proben spiegelt sich auch in den ^{29}Si-NMR-Spektren wieder: Es sind keine kettenförmigen CSH-Phasen mehr nachweisbar, die gesamte Probe besteht jeweils aus vernetzten Korrosionsprodukten, deren Zusammensetzung bei beiden Mischungen sehr ähnlich ist.

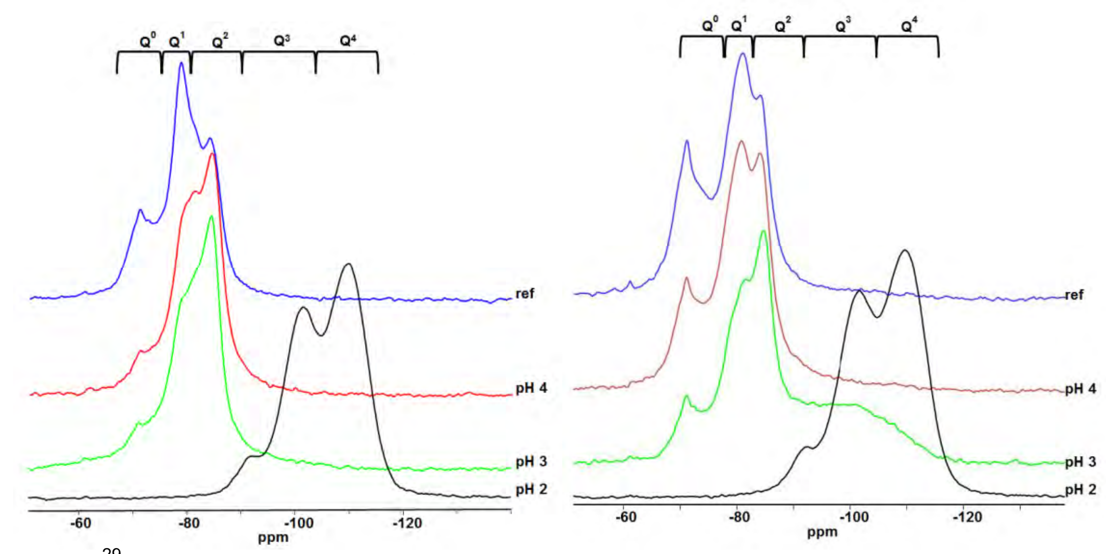


Abb. 6: ^{29}Si-NMR-Spektren: links: CEM; rechts: 10MK nach 28 d in HCl

Tab. 3: Ergebnisse der ^{29}Si-NMR-Messungen (Angaben in mol-% Si)

		CEM				10MK			
Zuordnung	**Position [ppm]**	**Ref.**	**pH 4**	**pH 3**	**pH 2**	**Ref.**	**pH 4**	**pH 3**	**pH 2**
C_2S - Q^0	-71	5,6	3,3	3,3	-	10,9	7,1	4,1	-
C_3S - Q^0	-69 bis -73	10,8	1,7	3,4	-	14,8	8,5	3,3	-
CSH – Q^1	-79	49,8	39,1	34,6	-	27,6	31,2	18,0	-
CSH – Q^2(1Al)	-82	10,3	14,7	14,0	-	24,3	19,9	13,5	-
CSH – Q^2	-85	23,6	41,5	41,8	-	20,5	29,7	30,0	-
Q^2(1Al)	-86	-	-	-	0,8	-	-	-	-
Q^2	-92	-	-	-	5,8	-	0,9	6,8	9,3
Q^3(1Al)	-96	-	-	-	1,0	-	-	6,4	1,6
Q^3 / MK*	-101	-	-	-	34,2	2,0*	2,4*	7,9	30,7
Q^4(1Al)	-104	-	-	-	1,9	-	-	3,3	3,2
Q^4	-110	-	-	-	56,3	-	-	6,7	54,7
Al / Si		0,06	0,08	0,08	-	0,17	0,12	0,11	-
mittl. Kettenlänge		3,6	5,2	5,6	-	6,1	5,8	7,6	-

Die ^{27}Al-NMR-Spektren der beiden Mischungen unterscheiden sich von Anfang an deutlicher (Abb. 7). Durch das erhöhte Al-Angebot enthält die 10MK-Probe mehr Monophasen (Signal bei ca. 9 ppm) und nichtreagiertes Metakaolin (Signal bei 60 ppm). Während bei der CEM-Probe durch die Säurelagerung zunächst das Ettringitsignal deutlich zunimmt, findet man in den Al-NMR-Spektren der 10MK-Mischung die Zunahme des Friedelschen Salzes als dominantes Signal.
Bei beiden führt die Lagerung bei pH 2 wiederum zur kompletten Zerstörung dieser Phasen, wobei bei 10MK neben dem in silikatischen Phasen eingebauten Al (q^4(4Si) bei ca. 56 ppm) zusätzlich oktaedrisch koordiniertes Al (Signal bei 0 ppm) entstanden ist.

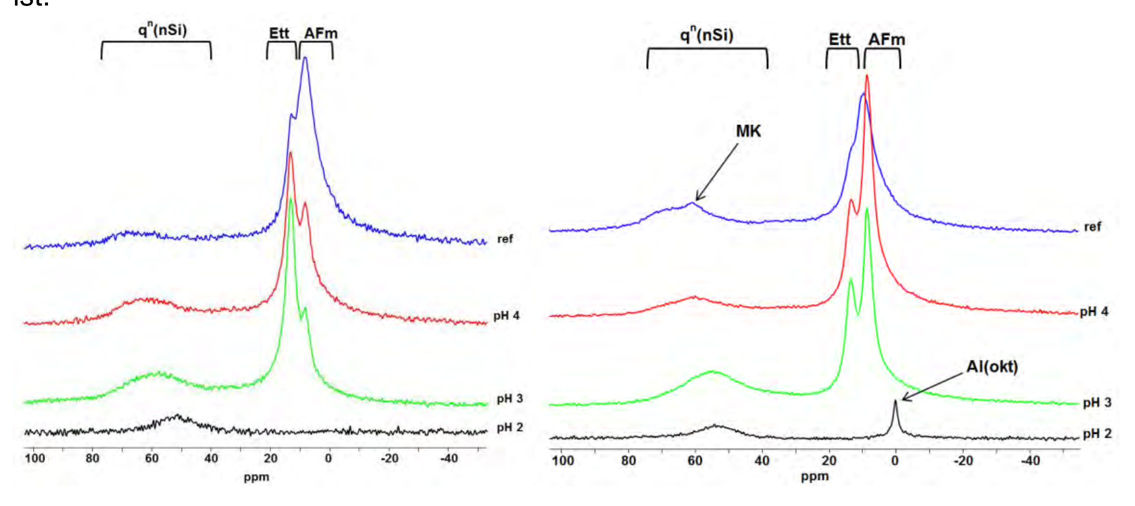


Abb. 7: ^{27}Al-NMR-Spektren: links: CEM; rechts: 10MK nach 28 d in HCl

Diese Ergebnisse korrelieren mit XRD-Ergebnissen (Tab. 3), die parallel durchgeführt wurden. Aus diesen war auch ersichtlich, dass bei allen säuregelagerten Proben durchwegs nur noch geringe Mengen an Portlandit vorhanden war (Gehalte in den

Referenzproben: 17,2 M.-% bei CEM, 10,8 M.-% bei 10MK). Dabei steigt tendenziell die Menge des Friedelschen Salzes mit der Abnahme von Portlandit in den Proben.

Tabelle 3: Ergebnisse der XRD-Messungen (Rietveld)

	CEM				10MK			
	Ref.	**pH 4**	**pH 3**	**pH 2**	**Ref.**	**pH 4**	**pH 3**	**pH 2**
Amorph	46,7	59,9	56,8	100	53,2	59,2	70,5	100
C_2S	12,5	13,7	15,0	-	12,7	8,7	5,6	-
C_3S	6,0	6,7	6,3	-	9,6	7,1	5,0	-
C_4AF	4,9	5,5	3,4	-	5,1	3,7	2,7	-
Calcit	7,8	1,6	7,0	-	5,3	5,0	2,8	-
Ettringit	1,2	7,6	8,0	-	2,6	6,5	6,0	-
Friedels. Salz	-	3,9	1,9	-	-	8,2	7,15	-
Monosulfat	< 0,5	< 0,5	< 0,5	-	0,6	< 0,5	< 0,5	-
Portlandit	17,2	< 1,5	< 1,5	-	10,8	1,6	< 1,5	-

Mit LA-ICP-MS wurden die Elementverteilungen über den Querschnitt der Proben ermittelt. In Abb. 8 ist das Eindringverhalten von Chlorid dargestellt. Das Chlorid durchdringt die Proben schon bei den niedrigsten Säurekonzentrationen. Während bei den CEM-Proben die höchsten Cl-Gehalte nach der pH 4-Lagerung gefunden wurden, war dies bei den 10MK-Proben nach der pH 3-Lagerung im Innenbereich.

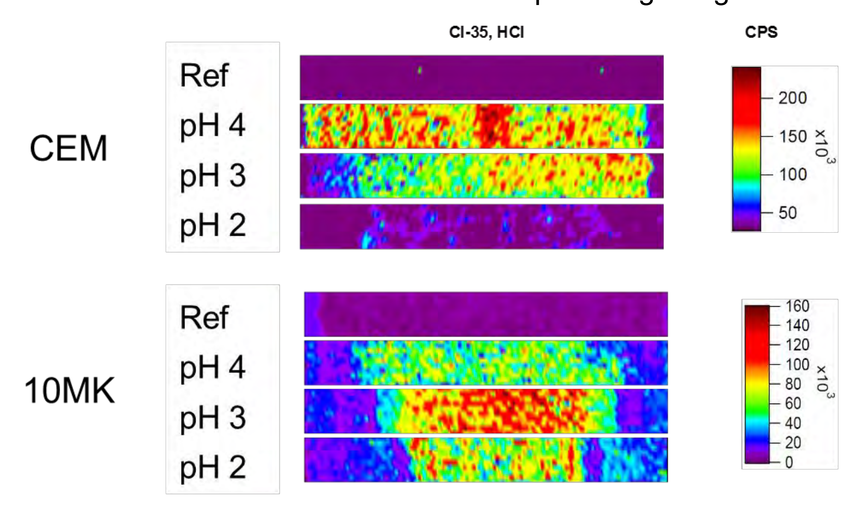


Abb. 8: Verteilung von ^{35}Cl über die Probenquerschnitte, ermittelt mit LA-ICP-MS

Auf Grund des höheren Aluminiumgehalts der 10MK-Proben im Vergleich zu den CEM-Proben wird bei pH 4 die Diffusionsstomdichte der Säurespezies durch die Bildung von Ettringit und Friedelschem Salz an der Korrosionsfront vermindert. Daher ist die Zersetzung der CSH-Phasen am stärkstem im Randbereich, während im Innenbereich eher Änderungen in der Zusammensetzung der kristallinen Phasen mit geringerem Festigkeitsverlust stattfinden.

Dagegen steigt bei pH 3 der Korrosionsgrad insgesamt, so dass Calcium in CSH und Portlandit verstärkt in Lösung eintritt und das Gefüge poröser wird. Aufgrund dessen und des höheren Chloriddiffusionsstomdichte bei diesem pH-Wert, können Chloridionen tiefer in das Gefüge eindringen. Wegen des höheren Aluminiumgehalts der 10MK-Proben wird mehr Chlorid im Friedelschen Salz gebunden, was den Chloridgehalt insgesamt erhöht. Dies wird allerdings durch die die Bildung von Ettringit

begleitet, was zur Bildung von Rissen in geschwächtem Oberflächengefüge führen kann. Damit wird die optische Korrosionstiefe erhöht, vgl. Abb. 3.

4. Zusammenfassung

Zementsteinproben mit und ohne Metakaolin wurden für 28 Tage in Salzsäure bei konstanten pH-Werten gelagert, um anschließend das korrodierte Material zu untersuchen. Neben der Bestimmung der Elementverteilungen und der Phasenbestände wurden Härtebestimmungen durchgeführt. Der Metakaolinzusatz führt zu höheren Al-Gehalten in den Proben und zu höheren Festigkeiten. Durch das erhöhte Al-Angebot kann zunächst mehr Friedelsches Salz und Ettringit gebildet werden. Dadurch wird ein Eindringen von Chlorid in den Innenbereich der Proben erschwert, was sich in höheren Restfestigkeiten des Innenbereichs wiederspiegelt. Durch das verzögerte Eindringen ergibt sich jedoch ein verstärkter Angriff am Außenbereich, was dort zu definierten korrodierten Schichten bzw. verstärktem Materialabtrag führt. Ein Angriff bei pH 2 führt zu einer kompletten Zerstörung der CSH-Phasen, so dass hier kein Einfluss des Metakaolins mehr vorhanden ist. Die niedrigen Festigkeiten an den Oberflächen bei den höheren pH-Werten weisen darauf hin, dass auch hier bereits korrodiertes Material mit geringer Festigkeit vorhanden ist. Dabei führt die stärker vernetzte Struktur bei den pH 2 Proben wieder zu einer Erhöhung der Festigkeiten.

Danksagung

Die Autoren bedanken sich bei der DFG für die finanzielle Unterstützung dieses Projekts.

Literatur

[1] Alexander, M.G.; Bertron, A.; De Belie, N.: *Performance of Cement-based Materials in Aggressive Aqueous Environments,* State-of-the-Art Report, RILEM TC 211-PAE, Springer, 2013

[2] Beddoe, R.E.; Schmidt, K.: *Acid Attack on concrete – effect of concrete composition: part 1*, Cem. Int. 7 (3) (2009) 88-94

[3] Beddoe, R.E.; Schmidt, K.: *Acid Attack on concrete – effect of concrete composition: part 2*, Cem. Int. 7 (4) (2009) 86-93

[4] Gutberlet, T; Hilbig, H; Beddoe, R.E.: *Acid attack on hydrated cement – Effect of mineral acids on the degradation process*, Cem. Concr. Res. 74 (2015) 35-43

[5] Schwindl, S.; Rommel, M.; Gutberlet, T.; Beddoe, R. E.; Hilbig, H.: *Untersuchung von säuregelagerten Zementsteinproben mit LA ICP MS*, GDCh-Monographie Bd. 48, (2014), S. 45-48

[6] Engelhardt, G.; Michel, D.: *High-resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 1987

[7] Schachinger I., Stengel Th., Hilbig H.: *Effect of Curing Temperature at an Early Age on the Long-Term Strength Development of UHPC*, 2. Int. Symp. on UHPC, Kassel, Germany, March 2008

Ansprechpartner:

Dr. rer. nat. Harald Hilbig harald.hilbig@tum.de
Centrum Baustoffe und Materialprüfung
TU München
Baumbachstr. 7
81245 München

Dr.-Ing. Sebastian Palm, VDZ gGmbH (Vortragender)

Dr.-Ing. Christoph Müller, VDZ gGmbH

Prof. Dr. Albrecht Wolter, TU Clausthal

Hydratationsgrad basierte Kennwerte zur Vorhersage der Dauerhaftigkeit von Beton

1 Ausgangslage

Das wesentliche Merkmal des Baustoffes Beton ist, bei sachgerechter Zusammensetzung, Herstellung und Nachbehandlung, neben der Festigkeit seine Dauerhaftigkeit. Sollen Zemente verwendet werden, mit denen keine baupraktischen Erfahrungen vorliegen, ist vor ihrem Einsatz zu prüfen, ob bei ihrer Anwendung dauerhafter Beton hergestellt werden kann. Hierzu ist in Deutschland derzeit eine allgemeine bauaufsichtliche Zulassung des Deutschen Instituts für Bautechnik (DIBt) erforderlich, die die Anwendung des Zements bei definierter Zusammensetzung ermöglicht.

Die durchzuführenden Prüfungen sind in entsprechenden Prüfplänen festgelegt und beurteilen die Eignung der entsprechenden Zemente anhand vorgegebener Kriterien.

Die VDZ gGmbH (VDZ) und die Technische Universität Clausthal (TUC) haben nun in einem gemeinsamen Forschungsvorhaben untersucht, ob es möglich ist, Hydratationsgrad basierte Kennwerte zu ermitteln, die Rückschlüsse auf Dauerhaftigkeitskriterien zulassen. Vor der eigentlichen Dauerhaftigkeitsprüfung im Rahmen des Zulassungsverfahrens könnte festgestellt werden, ob ein Zement geeignet erscheint, eine solche Prüfung zu bestehen. Da in den Zulassungsprüfplänen des DIBt die Betonrezepturen genau definiert sind, zielen die in diesem Forschungsvorhaben entwickelten Kennwerte nicht auf beliebig zusammengesetzte Betone, sondern auf beliebig zusammengesetzte, Portlandzementklinker basierte Zemente in definierten Betonrezepturen ab. Diese sind in **Tabelle 1** zusammengestellt.

Tabelle 1 Betonrezepturen und Prüfungen

Beton	Zementgehalt	w/z	Luftgehalt im Frischbeton[1]	Festbetonprüfungen
1	2	3	4	5
FB[2]	450 g/Mischung	0,50	keine Vorgabe	Druckfestigkeit, Karbonatisierung
B2	300 kg/m³	0,60	keine Vorgabe	Druckfestigkeit, Würfelfrost
B3	320 kg/m³	0,50	keine Vorgabe	Druckfestigkeit, CIF, Chlorideindringwiderstand
B4	320 kg/m³	0,50	4,5 ± 0,5	Druckfestigkeit, CDF

[1] gemäß DIN EN 12350-7

[2] Feinbetonmischung mit 1350g Sand und Kies der Sieblinie A8/B8

2 Ausgangsstoffe und Methoden

Es wurden 2 Portlandzemente und 5 weitere Zementhauptbestandteile (2 Hüttensande, zwei Steinkohlenflugaschen und 1 Kalkstein) in unterschiedlicher Feinheit ausgewählt. Aus diesen Komponenten wurden 28 Laborzemente innerhalb und außerhalb der Grenzen der derzeitigen DIN EN 197-1 hergestellt. Zur Erweiterung der Datenbasis wurden Zemente aus Zulassungsverfahren – nach Freigabe durch den Antragsteller – anonymisiert in das Projekt mit einbezogen. Aus diesen Zementen wurde Betone gemäß den Vorgaben der DIBt-Zulassungsverfahren hergestellt und deren Druckfestigkeit und Dauerhaftigkeit geprüft.

Der Frostwiderstand wurde mit dem Würfel- und dem CIF- Verfahren, der Frost-Tausalz-Widerstand mit dem CDF-Verfahren ermittelt. Der Chlorideindringwiderstand (Migrationskoeffizient) wurde mit dem Schnelltest gemäß des BAW-Merkblattes [1] geprüft. Der Widerstand gegen Karbonatisierung wurde an Feinbetonen mit w/z = 0,50 mit einer Sieblinie A8/B8 nach 7 und 28 Tagen Vorlagerung bestimmt.

3 Auswertung und Kennwerte

3.1 Allgemeines

Für die Dauerhaftigkeit eines Betons sind zum einen der Hydratationsfortschritt und zum anderen das sich ausbildende Porensystem von entscheidender Bedeutung. Bei Frostbeanspruchungen hat zusätzlich das Luftporensystem einen Einfluss auf die Abwitterung bzw. die innere Gefügeschädigung. Entsprechende Parameter wurden daher zur Ableitung von Kennwerten zur Vorhersage der Dauerhaftigkeit ausgewertet. Der Hydratationsgrad (HG) wurde zu verschiedenen Prüfzeitpunkten am Zementstein bestimmt. Hierfür wurden Zementleimproben hergestellt, deren Hydratation nach 2, 7 und 28 Tagen durch Mörsern in Aceton, Waschen mit Diethylether und anschließender Vakuumtrocknung gestoppt wurde. Die Zementsteinproben wurden im Anschluss in der Simultan-Thermo-Analyse bis zu einer Temperatur von 1250°C aufgeheizt und der auf Wasser zurückzuführende Masseverlust mittels eines Massenspektrometers im Abgasstrom ausgewertet. Gemäß Locher [2] wurde aus diesem Masseverlust (Δm) mit Hilfe der Gleichung $HG = \frac{\Delta m}{0{,}23}$ der Hydratationsgrad (HG) der Proben berechnet. Die Porenradienverteilung wurde gemäß DIN 66133 am Normmörtel im Alter von 28 Tagen untersucht. Die Porenradienverteilung wurde zum einen hinsichtlich diskreter Werte (**Bild 1**, links) ausgewertet. Zum anderen wurde die Porenradienverteilung, wie in **Bild 1** (rechts) dargestellt, mittels zweier Graden interpoliert. Ausgewertet wurden die Steigungen der beiden Graden S1 und S2 sowie der Schnittpunkt der Graden (Grenzradius r_G).

Der Luftgehalt (L) wurde an Frisch- und Festbeton bestimmt, kann aber in erster Näherung auch anhand von Erfahrungswerten abgeschätzt werden. Diese Parameter sowie Parameterkombinationen wurden mit den Ergebnissen der Dauerhaftigkeitsuntersu-

chungen zum jeweiligen Bewertungszeitpunkt korreliert. In den folgenden Diagrammen ist die jeweils beste Korrelation, bezogen auf den Korrelationskoeffizient R^2, angegeben.

3.2 Chloridmigrationswiderstand

In **Bild 2** bzw. **Bild 3** sind die Korrelationen zwischen dem Chloridmigrationskoeffizienten nach 35 Tagen und der Betondruckfestigkeit bzw. einem Kennwert (K_{Cl}) dargestellt.

In Deutschland gilt für Zulassungen des DIBt ein Grenzwert von $D_{Cl} = 25x10^{-12}$ m²/s. Im Bereich des Wasserbaus ist für die Expositionsklassen XD1, XD2, XS1 und XS2 ein Wert von $D_{Cl} = 10x10^{-12}$ m²/s gemäß BAW-Merkblatt „Chlorideindringwiderstand" [1] maßgebend.

Bild 2 zeigt, dass zwischen der Betondruckfestigkeit und dem Chlorideindringwiderstand ein prinzipieller Zusammenhang besteht. Insbesondere bezüglich der genannten Grenzwerte können auf Grundlage dieses Zusammenhangs jedoch keine zuverlässigen Aussagen getroffen werden.

In **Bild 3** ist der Zusammenhang zwischen dem Kennwert $K_{Cl} = \frac{HG_{7d}}{P_{57\mu m - 0,02\mu m}}$ und dem Chlorideindringwiderstand dargestellt. Der Korrelationskoeffzient ist mit $R^2 = 0,71$ deutlich größer. Bei einem Zement, für den eine bauaufsichtliche Anwendungszulassung erforderlich ist und der mindestens einen Kennwert von $K_{Cl} > 7$ aufweist, kann davon ausgegangen werden, dass die Prüfung des Chlorideindringwiderstandes bestanden wird. Für den Bereich des Wasserbaus müsste der Kennwert $K_{Cl} > 12$ sein.

3.3 Frostwiderstand (Würfelverfahren)

In **Bild 4** bzw. **Bild 5** sind die Korrelationen zwischen dem Frostwiderstand mit dem Würfelverfahren und der Betondruckfestigkeit bzw. einem Kennwert Kennwert $K_{WF} = -1 \times HG_{2d} \times L \times \frac{S2}{r_G}$ dargestellt.

Eine Abwitterung von maximal 10 M.-% nach 100 Frost-Tau-Wechseln (FTW) gilt in als Grenzwert in Zulassungsverfahren für Beton mit w/z = 0,60. **Bild 4** zeigt einen prinzipiellen Zusammenhang zwischen der Betondruckfestigkeit und der Abwitterung. Ab einer Festigkeit von ≥ 40 MPa kann davon ausgegangen werden, dass die Prüfung des Frostwiderstandes mit dem Würfelverfahren bestanden wird. Im Bereich zwischen 30 und 40 MPa weist der Zusammenhang jedoch eine gewisse Unschärfe auf.

Der Korrelationskoeffizient zwischen dem Kennwert K_{WF} und der Abwitterung im Würfelverfahren beträgt $R^2 = 0,9$. Bei einem Zement, für den eine bauaufsichtliche Anwendungszulassung erforderlich ist und der mindestens einen Kennwert von $K_{WF} > 500$

aufweist, kann davon ausgegangen werden, dass die Prüfung des Frostwiderstandes mit dem Würfelverfahren bestanden wird.

3.4 Frostwiderstand (CIF-Verfahren)

In **Bild 6** und **Bild 7** sind die Korrelationen zwischen dem Frostwiderstand mit dem CIF-Verfahren und der Betondruckfestigkeit bzw. einem Kennwert ($K_{CIF,E}$ für den relativen dynamischen E-Modul) dargestellt.

Bei einem Frostangriff im CIF-Verfahren ist bei nicht sachgerecht zusammengesetztem Beton nach [3] im Wesentlichen mit einer inneren Gefügeschädigung zu rechnen. Entsprechend gilt in Deutschland in einigen Anwendungsbereichen als wesentliches Abnahmekriterium ein relativer dynamischer E-Modul von mind. 75 % nach 28 FTW [4], [5]. Als zusätzliches Abnahmekriterium gilt eine maximale Abwitterung von 1,0 kg/m².

In **Bild 6** wird deutlich, dass die Betondruckfestigkeit nicht ausreicht, das Abnahmekriterium „relativer dynamischer E-Modul" sicher vorherzusagen. Insbesondere Betone mit einer Betondruckfestigkeit von rd. 50 bis 60 MPa können deutliche Unterschiede im relativen dynamischen E-Modul nach 28 FTW aufweisen. Die Werte lagen hier zwischen 97 % und 59 % und schwanken damit um das Abnahmekriterium.

In **Bild 7** ist der Zusammenhang zwischen dem Kennwert $K_{CIF,E} = \frac{HG_{28d}}{P_{57\mu m - 0,02\mu m}}$ und dem relativen dynamischen E-Modul dargestellt. Dieser Zusammenhang verläuft linear. Ab einen Kennwert von rd. 14 halten die im Forschungsvorhaben eingesetzten Zemente bzw. Betone das Abnahmekriterium sicher ein.

3.5 Frost-Tausalz-Widerstand (CDF-Verfahren)

In **Bild 8** und **Bild 9** sind die Korrelationen zwischen der Abwitterung nach 28 FTW im CDF-Verfahren und der Betondruckfestigkeit bzw. einem Kennwert (K_{CDF}) dargestellt.

Bei einem Frost-Tausalz-Angriff im CDF Verfahren ist hauptsächlich mit einer Schädigung der Oberfläche (Abwitterung) zu rechnen. Entsprechend gilt in Deutschland als Abnahmekriterium üblicherweise eine maximale Abwitterung von 1,5 kg/m² nach 28 FTW [4], [5]. Als zusätzliches Abnahmekriterium gilt in [4] ein relativer dynamischer E-Modul von mind. 75 % nach 28 FTW. Dieses wird von allen untersuchten Betonen eingehalten.

Zwischen der Betondruckfestigkeit und der Abwitterung (**Bild 8**) besteht kein Zusammenhang. In **Bild 9** ist eine lineare Korrelation der Abwitterung mit einem Kennwert $K_{CDF} = HG_{2d} \times L \times \frac{P_{57\mu m - 0,01\mu m}}{P_{ges}}$ dargestellt.

3.6 Karbonatisierungsverhalten von Feinbetonen

Die Karbonatisierungsversuche wurden an Feinbetonprismen mit den Abmessungen 40 mm x 40 mm x 160 mm mit Rheinkies und Rheinsand nach DIN EN 12620 der Kornzusammensetzung A8/B8 durchgeführt.

Die Herstellung erfolgte nach DIN 196-1. Es wurden 10 x 3 Prismen hergestellt. Die Hälfte der Prismen wurde 7 Tage in Wasser mit einer Temperatur von (20 ± 1) °C vorgelagert, die andere Hälfte lagerte 28 Tage in Wasser mit einer Temperatur von (20 ± 1) °C. Anschließend lagerten die Probekörper bei einer Temperatur von (20 ± 2) °C und einer relativen Feuchte von (65 ± 5) %.

Die Druckfestigkeit der Feinbetone wurde gemäß DIN EN 196-1 im Anschluss an die Vorlagerung (7 bzw. 28 Tage) ermittelt. Zur Prüfung der Karbonatisierungstiefe wurden von jeweils drei Probekörpern ca. 30 mm lange Stücke abgespalten und mit Phenolphtaleinlösung besprüht. Nach rd. 24 Stunden wurden die Karbonatisierungstiefen jeder Seite der abgespalteten Stücke ermittelt und die mittlere Karbonatisierungstiefe wurde berechnet. Die Eckbereiche blieben unberücksichtigt. Als Prüftermine wurden 14, 56, 98, 140 Tage sowie 1 Jahr Hauptlagerung festgelegt. **Bild 10** und **Bild 11** ordnen die ermittelten Werte in den Bewertungshintergrund des DIBt [5] ein. Die ermittelten Werte ließen sich überwiegend in den Bewertungshintergrund einordnen. Auf die Ermittlung von Kennwerten auf Basis des Hydratationsgrades bzw. der Porenradienverteilung wurde verzichtet.

4 Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass die Beton- bzw. Mörteldruckfestigkeit der in diesem Forschungsvorhaben untersuchten Zemente in einigen Fällen (Abwitterung im Würfelverfahren, Karbonatisierung von Feinbetonprismen) ausreichend erscheint, eine Abschätzung bezüglich der jeweiligen Abnahmekriterien vorzunehmen.

Für andere Prüfungen, wie den Chlorideindringwiderstand, die innere Gefügeschädigung im CIF-Verfahren sowie die Abwitterung im CDF-Verfahren liefert die Druckfestigkeit nur schwache bzw. keine Anhaltswerte. Für diese Dauerhaftigkeitsparameter konnten Kennwerte auf Basis des Hydratationsgrades von Zementstein sowie der Porosität von Normmörteln ermittelt werden, die geeignet erscheinen, eine Bewertung hinsichtlich des Abnahmekriteriums zu ermöglichen. Für die Bestimmung der Kennwerte sind keine Versuche am Festbeton notwendig. Die Dauerhaftigkeit der zulassungskonform zusammengesetzten Betone lässt sich anhand von Zementstein- und Mörteleigenschaften abschätzen.

Im Forschungsvorhaben wurde eine begrenzte Anzahl von Zementen bzw. Zementhauptbestandteilen verwendet. Die Erfahrungen müssen im Rahmen weiterer Untersuchungen bestätigt werden.

5 Literatur

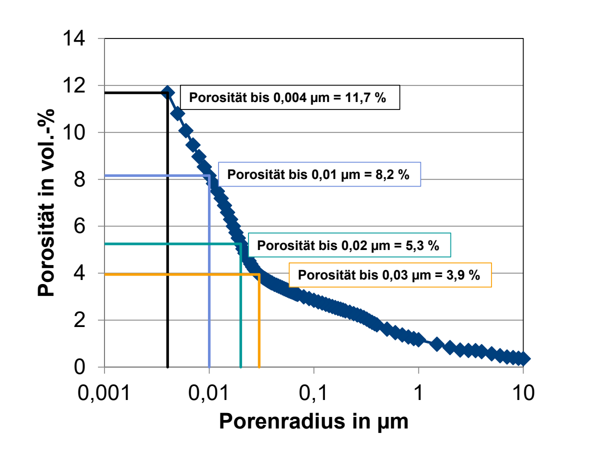
[1] Bundesanstalt für Wasserbau, Chlorideindringwiderstand von Beton, BAW-Merkblatt "Chlorideindringwiderstand", 2004.

[2] Locher, Friedrich W., *Zement : Grundlagen der Herstellung und Verwendung,* Düsseldorf: Verlag Bau und Technik, 2000.

[3] M. J. Setzer, „Frostschaden: Grundlagen und Prüfung," *Beton und Stahlbetonbau 97,* Bd. 7, pp. 350-359, 2002.

[4] Bundesanstalt für Wasserbau, Frostprüfung von Beton, BAW-Merkblatt "Frostprüfung", 2004.

[5] CEN/TR 16563, „Principles of the equivalent durability procedure," 2013.



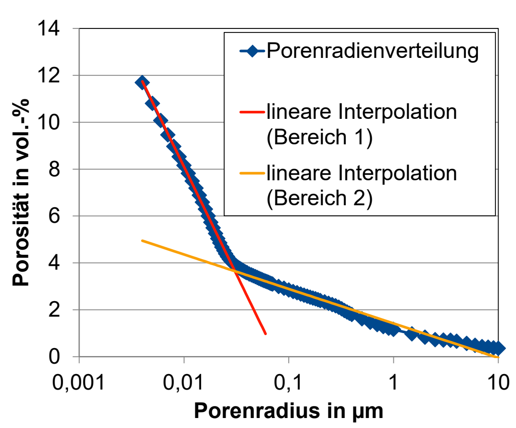
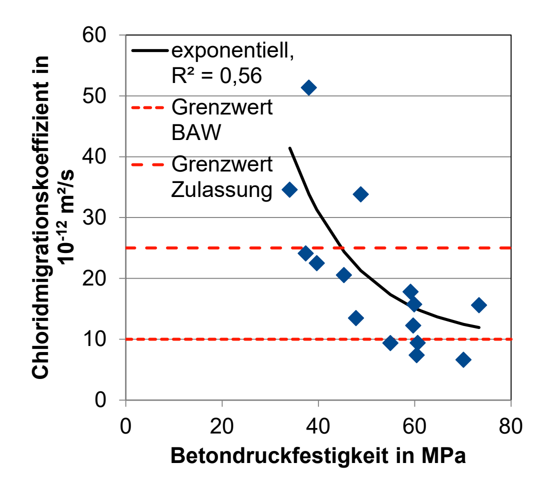


Bild 1 Beispielhafte Auswertung der Porenradienverteilung



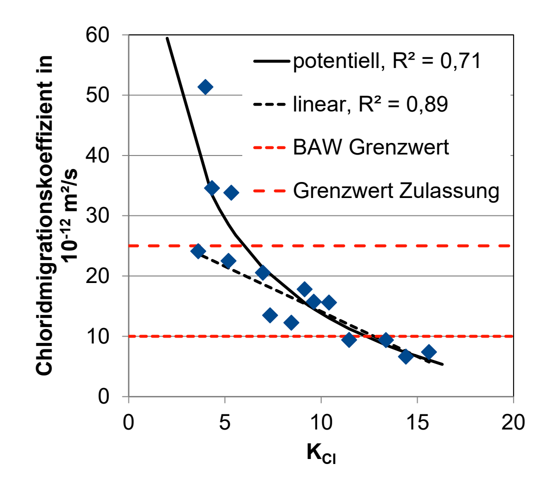
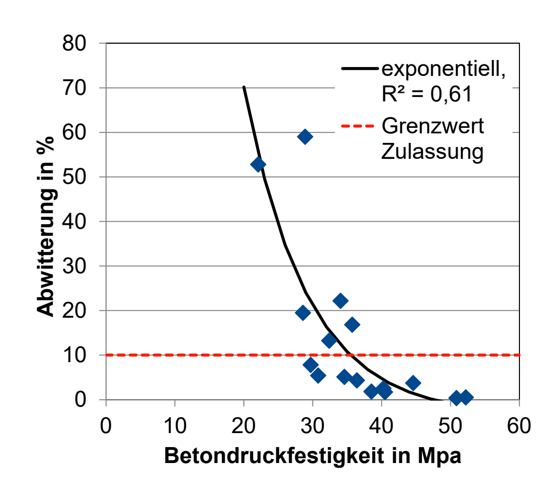


Bild 2 Korrelation zwischen dem Chloridmigrationskoeffizienten und der Betondruckfestigkeit

Bild 3 Korrelation zwischen dem Chloridmigrationskoeffizienten und dem Kennwert K_{Cl}



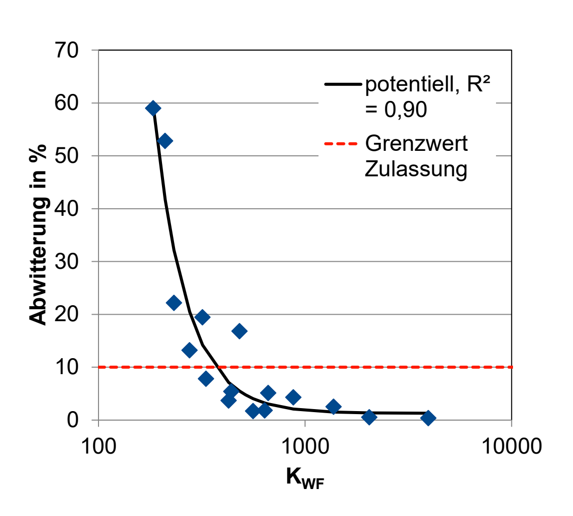
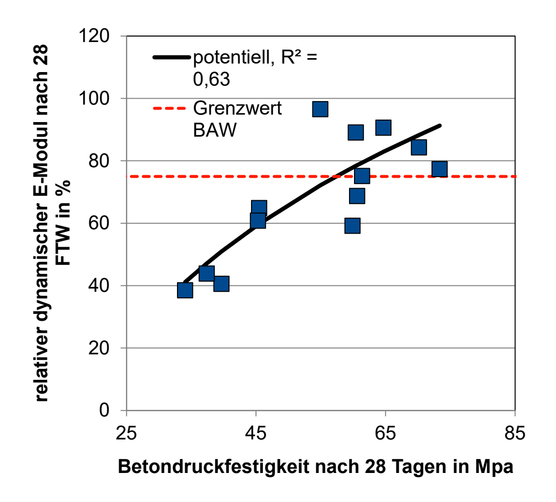


Bild 4 Korrelation zwischen dem Frostwiderstand (Würfelverfahren) und der Betondruckfestigkeit

Bild 5 Korrelation zwischen dem Frostwiderstand (Würfelverfahren) und dem Kennwert K_{WF}



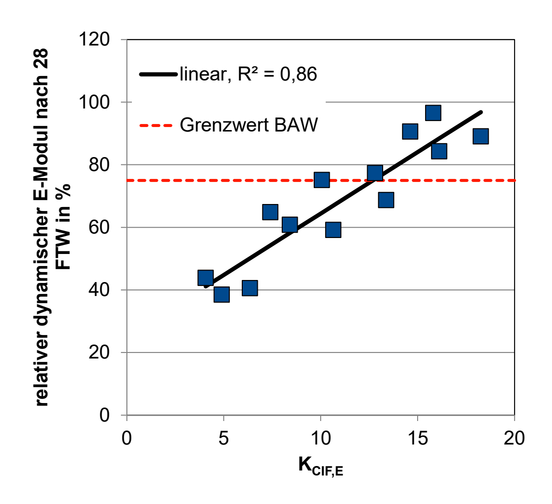
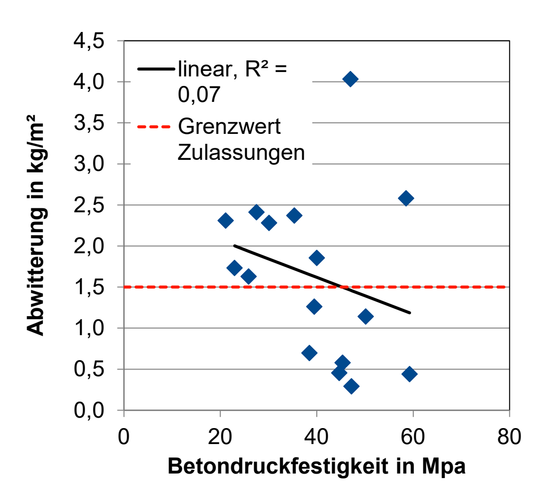


Bild 6 Korrelation zwischen dem Frostwiderstand (relativer dynamischer E-Modul, CIF) und der Betondruckfestigkeit

Bild 7 Korrelation zwischen dem Frostwiderstand (relativer dynamischer E-Modul, CIF) und dem Kennwert $K_{CIF,E}$



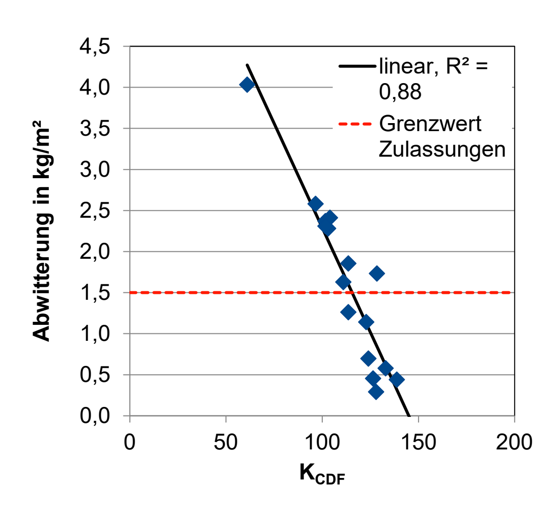


Bild 8 Korrelation zwischen dem Frostwiderstand (Abwitterung, CDF) und der Betondruckfestigkeit

Bild 9 Korrelation zwischen dem Frostwiderstand (Abwitterung, CDF) und dem Kennwert K_{CDF}

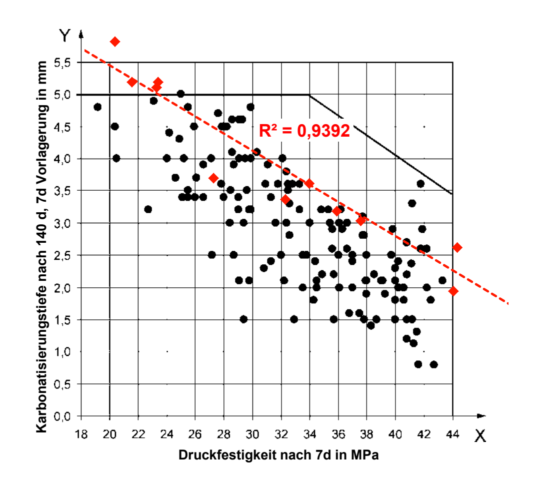


Bild 10 Karbonatisierungstiefe, 7d Vorlagerung, Bewertungshintergrund des DIBt [5]

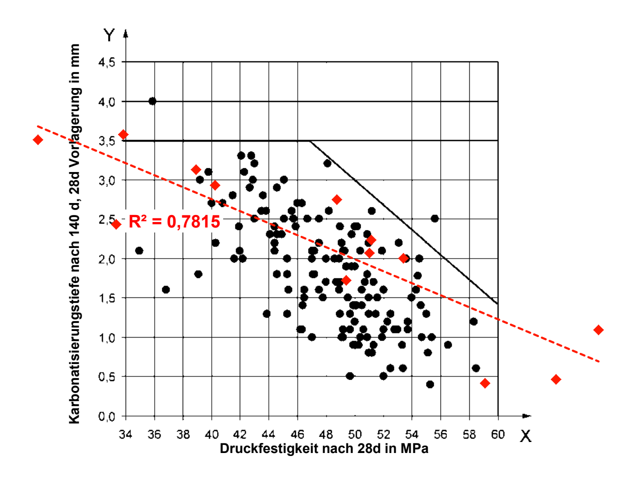


Bild 11 Karbonatisierungstiefe, 28d Vorlagerung, Bewertungshintergrund des DIBt [5]

Michael Vogel, Juan P. Osman-Letelier and Harald S. Müller

Innovative Method for Probabilistic Service Life Design of Concrete Structures exposed to combined actions

1. Introduction

Concrete infrastructure (e.g. bridges, tunnels) play a key role in the development of our society. Therefore, an appropriate management of their service life is essential for continuing progress towards sustainability. A realistic prognosis of the durability of concrete can be realized by means of so called deterioration-time laws supported by sophisticated probabilistic tools.

Currently, the available deterioration-time laws allow a relative accurate analysis for the prediction of individual durability deterioration mechanisms in concrete structures. However, in reality these mechanisms act in combination and interact with each other, which may accelerate the damage process. This effect cannot be described with the current available models, thus leaving uncertainty in the prediction of the durability of structures. Therefore the modelling of degradation must be modified in order to achieve a safe and reliable service life design.

2. Durability-related deterioration processes on concrete structures

Durability-related deterioration processes in reinforced concrete structures can be separated in two essential types: On the one hand this is the damage of the reinforcement which is mostly induced by carbonation or chloride ingress. This results in the depassivation of the reinforcement and consequently its corrosion. On the other hand the concrete is subject to a degradation process itself. In this case the frost attack is the most common damage observed on infrastructure resulting in the formation of microcracks.

In the present study the effect of interactions of selected deterioration processes will be shown briefly.

2.1 Carbonation and chloride ingress

The influence of the carbonation on the chloride ingress is principally given by two main effects: the change in the pore structure and the reduction in the chloride binding capacity [1] (Fig. 1).

For the analysis of the change in the pore structure it must be differentiated between the change of the total porosity and the change in the pore size distribution. Generally, the total porosity of concrete decreases due to the carbonation process [2, 3, 4]. The reaction of CO_2 with calcium hydroxide $Ca(OH)_2$ producing calcium carbonate $CaCO_3$, which is accompanied with a volume increase of approximately 11 % to 20 % [2, 5]. This additional volume occupies regions of the existing pore volume in concrete. The intensity of this effect depends on the type of cement. Generally, the carbonation process causes a transformation of the pore size distribution in concrete.

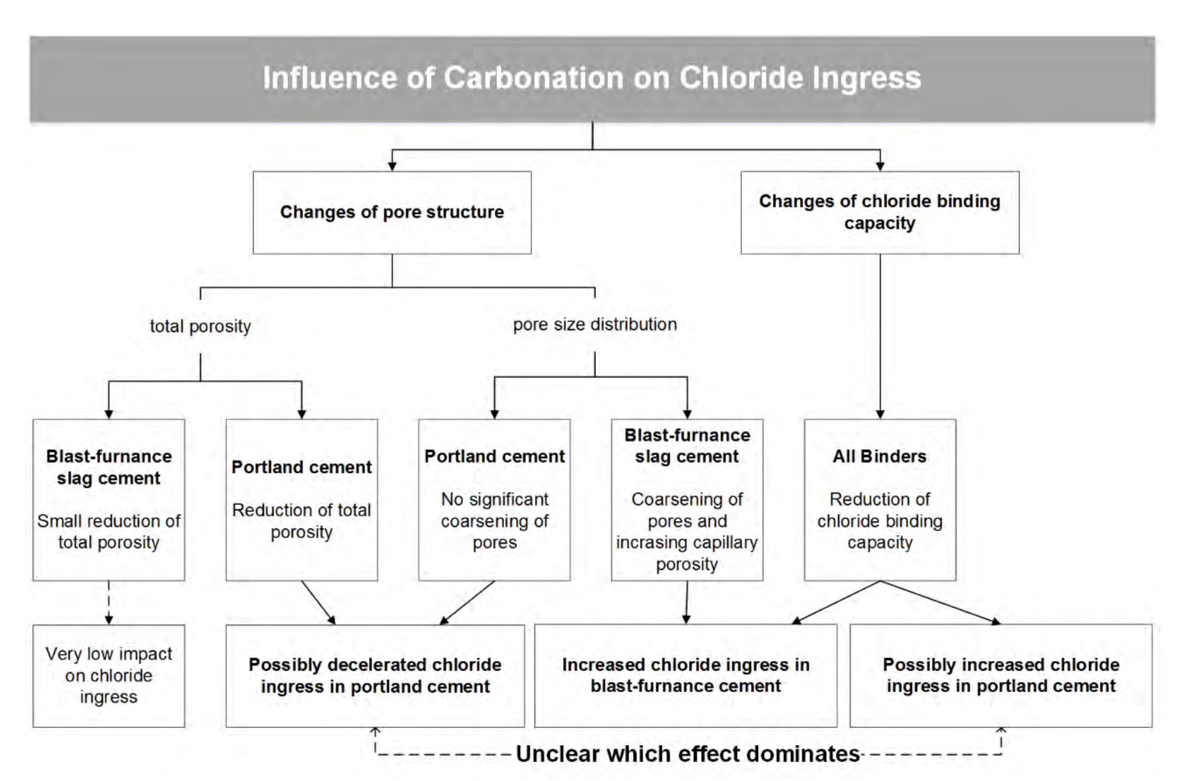


Fig. 1: Influence of the carbonation on the chloride ingress [1]

The change in the pore size distribution resulting from carbonation differs significantly for blast-furnace slag cement and for Portland or fly ash cement cements (Fig. 2). In blast-furnace slag cement concretes the carbonation produces an increase of the capillary pore volume [3, 4, 6], thus making the concrete more permeable to chloride ingress. Further a release of chemical bound water is observed additionally accelerating the chloride ingress. On the other hand for Portland cements the capillary pore volume decreases causing a reduction of the permeability and diffusivity [3, 5].

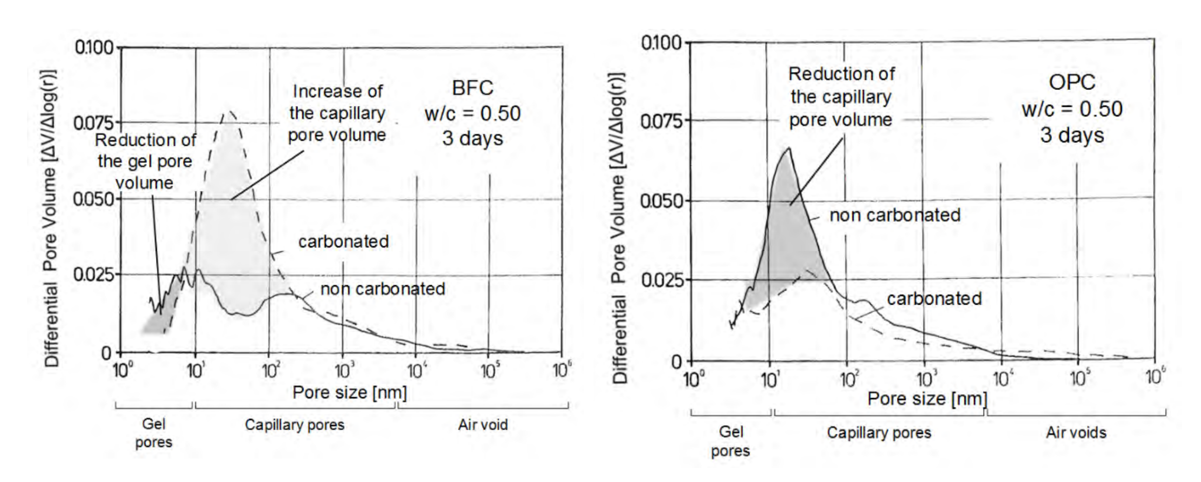


Fig. 2: Pore radius distribution of blast-furnace slag cement (left) and Portland cement (right) before and after carbonation [3]

Concerning the degradation models the transformation of the pore structure in carbonated concrete can be described using the chloride diffusion coefficient. For example, Dahme [6] observed a decrease of the diffusion coefficient in Portland cement

concretes as well as in fly ash cement concretes and an increase for concretes made with blast-furnace slag cement (Fig. 3).

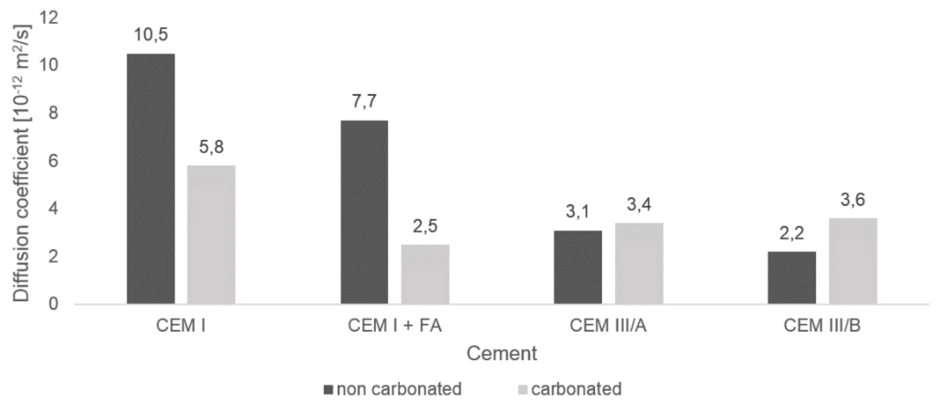


Fig. 3: Influence of the carbonation on the chloride diffusion coefficient [6]

The chloride binding capacity of concrete can be of chemical or physical nature. Regarding the chemical binding in non-carbonated concrete, chloride ions are permanently bound by forming Friedel´s salt [2]. However, in several investigations it was observed that this binding capacity is clearly lower in carbonated concretes [5, 6, 7, 8]. Carbonation decreases the alkalinity of the concrete leading to the dissolution of Friedel´s salt, thus freeing chloride ions which in turn can be transported through the concrete by different mechanisms [9].

The physical binding capacity of chloride ions is also reduced by the carbonation process. Due to carbonation the specific surface of the hardened cement paste is reduced which is responsible for the adsorption of ions [5]. Furthermore, the principle of ion-displacement indicates that chloride ions in carbonated concrete are displaced by other ions [6]. Consequently, in the concrete the amount of free chloride ions increases. The change of the chloride binding capacity leads to a change of the chloride profile in concrete (Fig. 4). The released chloride ions in the carbonated concrete zone diffuse into the non-carbonated area of the concrete.

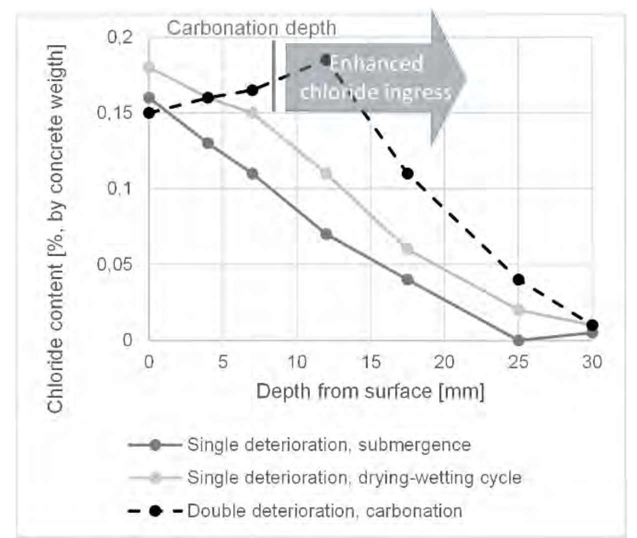


Fig. 4: Change of the chloride profile due to released chlorides by carbonation [9]

On the other hand the carbonation process is decelerated by means of free chloride ions [8]. One reason for this is the hygroscopic properties of free chlorides, resulting in a higher moisture content of the concrete and thicker water film inside the pores. Another assumption is that a so called pore-blocking-effect takes place due to the salt crystallization in the pore network.

2.2 Carbonation and frost attack

Generally, the carbonation in frost damaged concrete moves more rapidly than in undamaged concrete, because frost induced micro cracks act as an additional path for the CO_2 into the concrete [8, 10, 11]. This effect is illustrated in Fig. 5. The effect of accelerated carbonation is particularly significant if the concrete is made with high water-cement ratios.

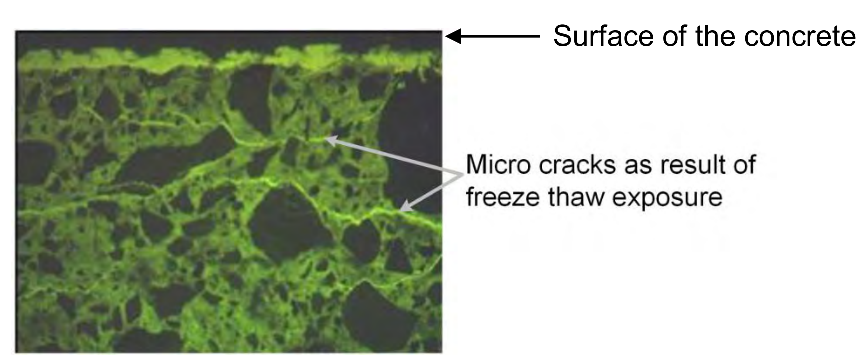


Fig. 5: Frost induced micro cracks in concrete [11]

The frost attack in carbonated concretes with blast furnace cement is usually intensified [12, 13]. This is due to the increased capillarity in the carbonated zones as a result of the change of the pore size distribution. Further, the carbonation process of these types of cement releases chemically bound water. This results in more freezable water in these additional zones reducing the frost resistance. For Portland cement there are different opinions regarding the effect of the carbonation on the frost attack. The carbonation process decreases the capillary pore volume of Portland cement and increases its compressive strength, which has a positive effect on the frost resistance [2, 3]. However, other studies show a lower frost resistance due to carbonation [14, 15].

2.3 Chloride ingress and frost attack

In contrast to pure frost attack on concrete structures the exposure to chloride-rich environments leads to an increase of the frost damages. Typically, chlorides lower the freezing point of the pore water causing a greater penetration of water and displacing the freezing front to a greater depth. Another negative effect of chlorides in concrete is the lowering of the critical degree of saturation which is an essential resistance parameter [2]. The chloride ingress in Portland cement concretes without air-entraining agent is normally intensified due to frost attack [16]. This is partly because of the increased porosity resulting from internal structure damage. Furthermore, the micro ice lens pump acts as an additional transport mechanism.

The above sketched overview referring to the interactions of combined durability-related deterioration processes illustrated that the current procedure of modelling of degradation must be modified. In the following, a numeric example will show a new approach of degradation modelling.

3. Probabilistic service life design

The essential elements and design steps for the service life design of concrete structures which are fixed e.g. in the *fib* Model Code of Service Life Design [17] are briefly summarized in the following.

The different deterioration processes acting on concrete structures have to be described by means of appropriate deterioration models which represent the action S. On the other hand the resistance R of a concrete structure has to be described by means of resistance models. The varying model parameters are considered as random variables, also called basic variables. If such a basic variable is measured, the corresponding mean value and coefficient of variation as well as the type of the distribution function must be determined. Concerning the service life design a limit state has to be formulated. A limit state is defined as a condition at which a structure ends to perform its intended function. Finally, the probability (the failure probability p_f) of exceeding a limit state within a defined service life can be calculated. Reference values of the service life of buildings and structures are listed in relevant standards and guidelines, e.g. [17].

The magnitude of the failure probability is closely connected with the time-dependent interaction of the resistance and the action functions. This interaction can be described by means of the so-called limit state function Z which is defined according to Eq. 1.

$$Z = R - S \tag{1}$$

If the value of Z turns to zero, the limit state will be reached. By means of the so-called reliability index β, a direct correlation between this reliability index β and the failure probability p_f is available. In Eq. 2 the function Φ is the standard normal distribution function [18]. For example, the 5 % quantile is equal to a failure probability of $5 \cdot 10^{-2}$ which corresponds to a reliability index of β = 1.65.

$$p_f = p\{Z < 0\} = \Phi(-\beta) \tag{2}$$

The calculated failure probability p_f must be compared with the target failure probability or the target reliability index β respectively. Considering depassivation of reinforcement typical β-values are in the range of 1.0 to 1.5 [17].

Concrete structures are complex systems which have to fulfil more than one limit state criterion. Therefore, it is necessary to distinguish between the reliability of components and the reliability of systems. In view of a system reliability analysis there are two basic elementary systems: the series system and the parallel system. A series system fails if any of the system elements fail and a parallel system fails if all elements fail. By means of mathematical formulations the lower and upper bounds of the failure probability of the system can be defined [18]. The simple bounds for the failure probability of a series system can be calculated by means of Eq. 3:

$$\max\left[p_{f,i}\right] \le p_{f,series} \le 1 - \prod_{i=1}^{n}\left(1 - p_{f,i}\right) \tag{3}$$

The simple bounds for the failure probability of a parallel system can be calculated using Eq. 4:

$$\prod_{i=1}^{n} p_{f,i} \le p_{f,parallel} \le \min\left[p_{f,i}\right] \tag{4}$$

A numerical example will illustrate the procedure of modeling of combined exposures based on a series system using Eq. 3. On the basis of the *fib* Model Code for Service Life Design [16] the limit state related reliability index of the system β_{sys} was calculated for different durability-related degradation mechanisms using an example of bridge superstructure.

For the parameters which are needed in the selected models corresponding values were taken from the literature [19]. The prediction of the system failure probability was performed for a service life of 100 years. The target value of the reliability index is $\beta = 1.6$. The reliability analysis was realized applying the software package STRUREL [20] (Fig. 6).

The results relating to the modelling of mathematical based interactions displayed in Fig. 6 show that the reliability of the exemplarily bridge superstructure decreases when the number of the deterioration mechanisms increases. For example the limit state is reached after 95 years if only the deterioration mechanisms carbonation and chloride induced corrosion take place at the same time. For the case that all exposures are considered (carbonation, chloride ingress, alkali-silica reaction (ASR) and singular risks as for corroded tendons) the limit state is already reached after 50 years.

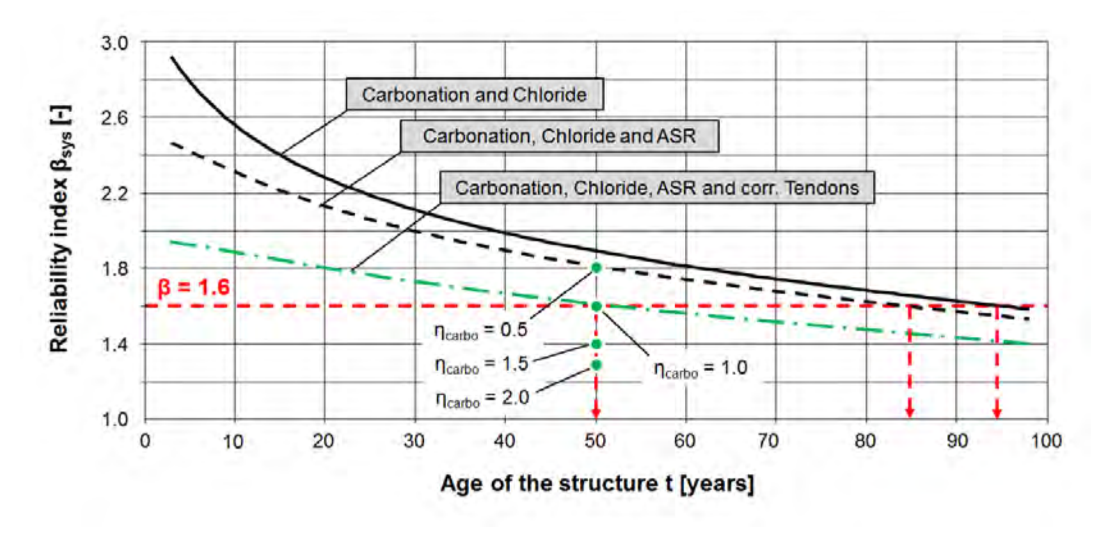


Fig. 6: Reliability index vs. age of a bridge superstructure

For the modelling of material-based interactions between carbonation and chloride ingress which were explained in section 2.1 it is assumed that the interaction is limited to the influence of carbonation on the chloride ingress. For this study an interaction factor η_{carbo} was introduced which describes the influence of carbonation on the chloride ingress in concrete. This interaction factor was varied from 0.5 to 2.0 for a fixed service life of 50 years.

In Fig. 6 the influence of an increasing or a decreasing factor η_{carbo} on the development of the reliability is shown as dots at the time point of 50 years of service life. If the chloride ingress process is increased by the factor η_{carbo} being higher than 1.0 (accelerated degradation process), the reliability decreases. Correspondingly the reliability increases with a decreasing chloride ingress process as a result of a factor η_{carbo} being lower than 1.0 (decelerated degradation process). It is clearly evident that the magnitude of the factor η_{carbo} and therefore the extent of the material-based interaction of chloride in-

gress and carbonation have a very pronounced effect on the reliability of the exemplary bridge superstructure.

4. Summary and conclusions

The combined action of several damage processes acting on concrete infrastructures and its interactions were discussed. A possible method to model the interaction of combined exposures is the use of the system analysis theory together with appropriate interaction parameters and functions which simulate the interrelations between the different damage processes. However, the practicability of the innovative method for service life design has been verified by a sophisticated computer based example.

It is obvious, that there is still a high need for extended research. To understand the influence of combined environmental impacts on durability of concrete structures further numerical analysis has to be performed with modified deterioration models. In addition to the numerical analyses the aspects of the material properties relating to the interactions have to be examined also in the course of laboratory and field investigations.

References

[1] Ferstl, F.: *Schädigung bei Stahlbetonbauwerken infolge von kombiniert auftretendem Chlorid- und Frostangriff in Verbindung mit der Karbonatisierung von Beton*, Bachelorarbeit, Institut für Massivbau und Baustofftechnologie, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Januar 2015.

[2] Stark, J.; Wicht, B.: *Dauerhaftigkeit von Beton*, Berlin: Springer Vieweg, 2013.

[3] Bier, T.: *Karbonatisierung und Realkalisierung von Zementstein und Beton*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 1988.

[4] Ngala, V. T.; Page, C.: *Effects of Carbonation on Pore Structure and Diffusional Properties of Hydrated Cement Paste*, Cement and Concrete Research; Vol. 27, Issue 7, July 1997, pp. 995-1007.

[5] Kropp, J.: *Struktur und Eigenschaften karbonatisierter Betonrandzonen*, Bautenschutz und Bausanierung, Heft 2, 1986, pp. 33 - 39.

[6] Dahme, U.: *Chlorid in karbonatisierendem Beton – Speicher- und Tranportmechanismen*, Essen: Institut für Bauphysik und Materialwissenschaften, Dissertation, Universität Duisburg Essen, 2006.

[7] Wittmann, F. H.; Jiang, F.; Wan, X.; Zhan, P.; Zhao, T.: *Influence of combined mechanical and enviromental loads on service life of reinforced concrete structures*, Life-Cycle and Sustainability of Civil Infrastructure Systems, London, 2013.

[8] Kuosa, H.; Holt, E.; Leivo, M.; Vesikari, E.: *Effect of coupled deterioration by freeze-thaw, carbonation and chlorides on concrete service life*, Cement and Concrete Composites, Vol. 47, March 2014, pp. 32-40.

[9] Yoon, I.: *Deterioration of Concrete Due to Combined Reaction of Carbonation and Chloride Penetration: Experimental Study*, Key Engineering Materials Vols. 348-349 (2007), pp 729-732.

[10] Wittmann, F. H., Zhang, P.; Zhao, T.: *Interaction of deterioration processes in cement-based materials,* 1st International Conference on Microstructure Related Durability of Cementitious Composites, 13-15 Oktober 2008.

[11] Kuosa, H., Leivo, M., Ferreira, M., Piironen, J.: Effect of concrete frost deterioration on chloride penetration and carbonation. *Fib* Symposium: Concrete Structures for Sustainable Community, Stockholm 2012, pp.327-340.

[12] Hilsdorf, H. K., Günter, M.: *Einfluss von Nachbehandlung und Zementart auf den Frost-Tausalz-Widerstand von Beton,* Beton- und Stahlbetonbau, Heft 3 (1986), S. 57-62.

[13] Matala, S.: *Effects of carbonation on the pore structure of granulated blast furnace slag concrete*, Espoo: Helsinki University of Technology, Report 6, 1995.

[14] Holt, E.; Kuosa, H.; Leivo, M.; Al-Neshawy, F.; Piironen, J.; Sistonen, E.: *Accounting for coupled deterioration mechanisms when designing durable concrete containing mineral by-products*, Proceedings of Second International Conference on Sustainable Construction and Materials and Technologies, 28-30 June 2010, Ancora, Italy, Vol. 1-3, pp.1631-1642.

[15] Ludwig, H.-M.: *Zur Rolle von Phasenumwandlungen bei der Frost- und Frost-Tausalz-Belastung von Beton*, Weimar: Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar, Fakultät für Bauingenieurwesen, Dissertation,1996.

[16] Leivo, M.; Sistonen, E.; Al-Neshawy; F.; Piioren, J.; Kuosa, H.; Holt, E.; Koksinen und, P.; Nordqvist, C.: *Effect of interacted deterioration parameters on service life of concrete structures in cold enviroments - Labotary test results 2009 - 2011* VTT Research Report, 2011.

[17] *fib* Bulletin 34 (2006), Model Code for Service Life Design. Fédération Internationale du Béton (fib), Lausanne, Switzerland.

[18] Melchers, R. E.: *Structural Reliability Analysis and Prediction*, John Wiley & Sons, 2002.

[19] The European Union – Brite EuRam III: *Statistical Quantification of the Variables in the Limit State Functions. DuraCrete*, Probabilistic Performance based Durability Design of Concrete Structures, Contract BRPR-CT95-0132, Project BE95-1347, Document BE95-1347/R9, January 2000.

[20] RCP GmbH: *STRUREL, A Structural Reliability Analysis Program System*, (STATREL Manual 1999; COMREL & SYSREL Manual, 2003). RCP Consulting GmbH München.

Contact person:

Dr.-Ing. Michael Vogel michael.vogel@kit.edu
Karlsruhe Institute of Technology (KIT)
Gotthard-Franz-Strasse 3

76131 Karlsruhe, Germany

Konno, K.; Schwotzer, M.; Kaltenbach, J.; Gerdes, A.

Degradation of hardened cement paste in salt solution with different temperatures and concentrations

1. Indroduction

A large amount of deicing salt has been used to ensure the safety of road traffic worldwide in cold climates. As a consequence concrete road structures, such as bridge girders, are exposed to salt solution which leads to degradation due to calcium leaching. In particular regarding a potential impact of the climate change the use of alternative deicing agents and combinations of already existing ones is a topic of increasing importance. However, reliable data regarding the aggressivity of the different deicing agents for cement based material is generally not available. In this context a relevant factor is the leachability of calcium. Regarding this, salt solutions can be more aggressive than demineralized water or hard water.

The goal of this study is to evaluate and compare different deicing agents regarding their aggressivity by means of calcium leaching. Moreover, this study has focused on the effect of temperature and concentration of salt solution on the leaching behavior of hardened cement paste. There have been many studies on the degradation of cementitious materials due to salt solutions, however those were mostly based on the experiments with constant temperature and concentration. In fact, the salt solution which is the deicing salt mixed with melted snow has a relatively high concentration just after it is sprayed on concrete members, and then the solution is diluted with much snow. Moreover, the temperature of solution varies with the intensity of solar radiation and also time period. In this study the immersion tests of hardened cement paste in salt solution were carried out by varying the type of salt, its concentration and the temperature. The temporal development of the chemical composition of both, the solid phases as well as the aqueous solution was investigated by means thermal analysis and ESEM/EDX, observing the surface and the cross section of the sample. The results show that crystallization processes on the surface of hardened cement paste significantly depend on the temperature and the salt concentration. Furthermore, it seems that the calcium leaching behavior can be strongly accelerated by crystallization processes. This study permits a ranking of different deicing agents regarding their impact on cement based materials.

2. Experimental program

2.1. Raw Materials

The specimens were thin slices of hardened cement paste with dimension of 30×5×0.8mm. As a first step of preparing the specimens, the prisms of hardened cement paste were made from ordinary portland cement mixed with demineralized water of which the water cement ratio was 0.50. The prisms in molds of 160×40×40mm were hydrated in the atmosphere of 20 °C and 98%RH for 24 hours. After demolding the prisms were cured in tap water of 20±2 °C for 32 days. Next, the outer part of a prism where the cement paste was in contact with aqueous solution was cut off. Moreover, the prisms were wrapped by polyvinylidene chloride foil to prevent dry shrinkage and stored under the temperature of 15~20 °C for ten months. Finally, the specimens of thin slices were made by a circular sawing machine which can perform

cutting processing with high accuracy, and the specimens were stored under nitrogen atmosphere until the immersion tests started.

2.2. Experimental Procedure

The deicing agent used for the immersion tests were three types of chloride: NaCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$ and one organic material: KAc (potassium acetate). The immersion tests were carried out by varying the concentration of solution and the temperature as follows.

i) 20°C, 1mol/L, ii) −1°C, 1mol/L, iii) −1°C, 0.1mol/L

where the given concentration was Cl^- concentration in the case of chloride.

In addition, the hard tap water and the demineralized water were used for the immersion tests. This enables us to consider the result for deicing agent compared with the results for water. Each specimen was hanged by a nylon string in the plastic bottle filled with solution of which the volume was 70ml. The bottles were closed to inhibit uptake of CO_2 during the immersion tests. The maximum immersion period was dependent on the experimental condition and the type of deicing agent. Namely, the maximum immersion period for −1°C, 0.1mol/L was longer than the others, and the maximum immersion period for KAc was longer than that for chloride. The specimen was picked up from the solution when the test was terminated at each immersion period. Then specimens and the solution were investigated by chemical analysis.

3. Results and discussion

3.1. Comparison of the decrease in $Ca(OH)_2$

Fig. 1 represents the comparison of the $Ca(OH)_2$ content by the temperature and the concentration of solution. As mentioned before, the immersion period was

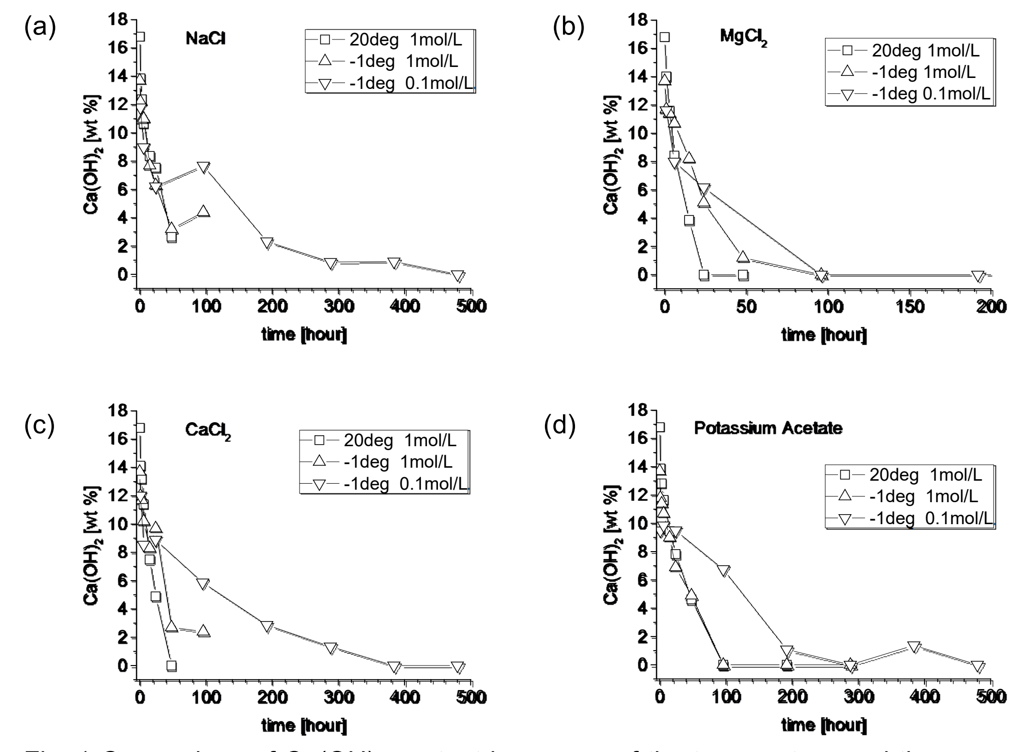


Fig. 1 Comparison of $Ca(OH)_2$ content by means of the temperature and the concentration of solution for NaCl solution(a), $MgCl_2$ solution(b), $CaCl_2$ solution(c) and KAc solution(d)

dependent on the experimental condition, so that there are various plotting ranges. There isn't noticeable difference of the decreasing rate of $Ca(OH)_2$ among NaCl, $CaCl_2$ and KAc until the $Ca(OH)_2$ content decreased to about 50% when the immersion period was 24 hours. The movement of an ion is influenced by co-existing ion and the concentration in multicomponent solution[1,2], and the diffusion speed should be higher in higher temperature generally. However, the effect of concentration and temperature was not evident until 24 hours. After the immersion period of 24 hours, the decreasing rate of $Ca(OH)_2$ were different among each type of deicing agent. Namely, for $MgCl_2$ and $CaCl_2$ the higher concentration and temperature were, the higher decreasing rate was. For KAc higher temperature induced the higher decreasing rate, whereas the effect of the concentration on the decreasing rate was not observed. However, the $Ca(OH)_2$ content continued to decrease even in the case of −1°C, 0.1mol/L. Hence, the calcium leaching cannot be neglected even in the case of −1°C, 0.1mol/L.

Fig. 2 represents the comparison of the decreasing rate of $Ca(OH)_2$ by the type of deicing agent in the case of 20°C and 1mol/L. Compared with the demineralized water, any deicing agent indicated higher decreasing rate of $Ca(OH)_2$. In particular, $MgCl_2$ was the most aggressive to dissolve the $Ca(OH)_2$.

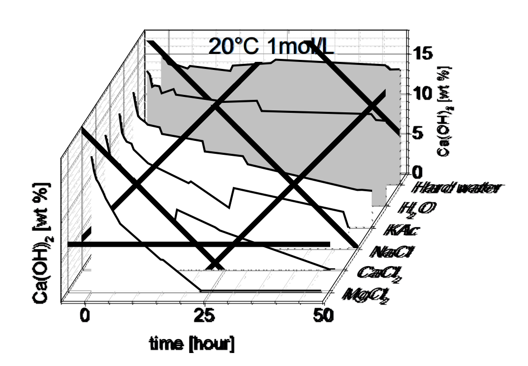


Fig. 2 Comparison of $Ca(OH)_2$ content by means of the type of deicing agent

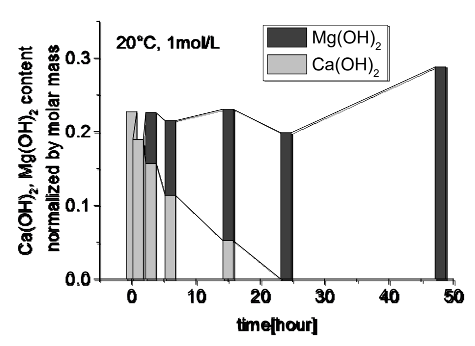


Fig. 3 Normalized $Ca(OH)_2$ content and $Mg(OH)_2$ content

3.2. Effect of Mg^{2+}

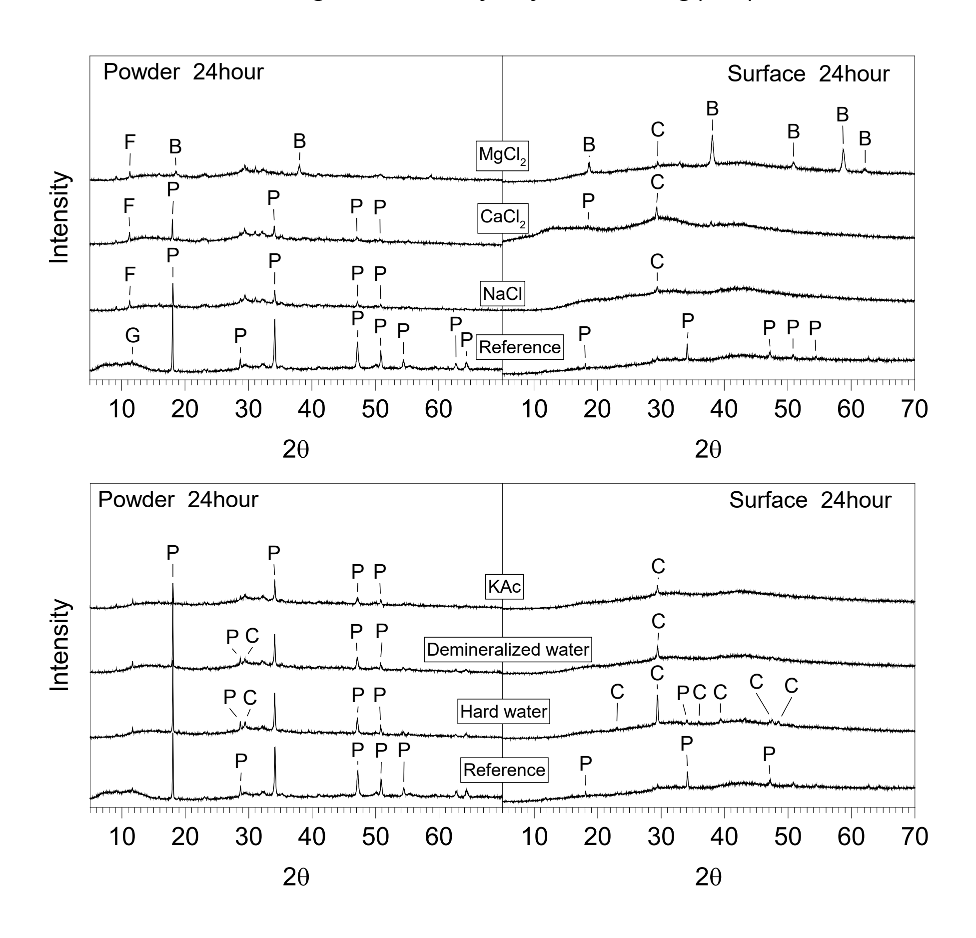
As indicated in previous section $MgCl_2$ is the most aggressive regarding the dissolution of $Ca(OH)_2$, so that we focus here on $MgCl_2$. Fig. 3 shows that the values of $Ca(OH)_2$ content and $Mg(OH)_2$ content which are divided by the molar mass. Those values can be said to be the normalized $Ca(OH)_2$ content and $Mg(OH)_2$ content since those values are equivalent to the amount of substance. This figure indicates that the normalized $Mg(OH)_2$ content increased accompanying the decreasing of the normalized $Ca(OH)_2$ content. In other words, the $Mg(OH)_2$ precipitated and the $Ca(OH)_2$ dissolved at the same time due to the exchange reaction of Ca^{2+} and Mg^{2+}. The exchange reaction resulted in the dissolution of all of the $Ca(OH)_2$. Furthermore, $Mg(OH)_2$ was still increasing after all of the $Ca(OH)_2$ had dissolved. The total amount of $Ca(OH)_2$ and $Mg(OH)_2$ in Fig. 3 should be almost constant if the supply source of OH^- for $Mg(OH)_2$ is only $Ca(OH)_2$. However, the total amount exceeded the initial value of $Ca(OH)_2$ amount. This implies that C-S-H started to dissolve subsequently to the dissolution of the $Ca(OH)_2$. Previous studies[3-7] have shown that C-S-H is regarded as the solid solution of silica gel that is $SiO_2 \cdot 0.8H_2O$. Besides, the calcium leaching model proposed by Buil et al.[8] presents that the dissolution of $Ca(OH)_2$ is caused by the

partial dissolution of C-S-H. According to those models, it is considered that the $Mg(OH)_2$ continued to be generated due to the OH^- which dissolved from C-S-H. Hence, it can be said that higher decreasing rate of $Ca(OH)_2$ for $MgCl_2$ is attributed to the precipitation of $Mg(OH)_2$ crystals.

3.3. Crystallization on the surface of hardened cement paste

First, we consider the results of XRD measurements. Fig. 4 shows the results of XRD analysis for the surface of specimens and the corresponding powder samples. With regard to the results of analysis for the surface, the peaks of brucite were detected for $MgCl_2$. For other deicing agent, there was hardly any peak of portlandite but clear peaks of calcite were detected. It is inferred that the calcite was generated with HCO_3^- that is attributed to the uptake of CO_2 when the solution was prepared. For the hard water the peak intensity of calcite was much larger than the others since the hard water included much Ca^{2+} and HCO_3^-. On the other hand the peaks of portlandite were detected regarding the powder samples for NaCl, $CaCl_2$ and KAc. In contrast, the peak of portlandite was not detected for $MgCl_2$. In the case of $MgCl_2$, it is considered that the complete amount $Ca(OH)_2$ was dissolved because of the precipitation of brucite on the surface of specimen.

We next consider the crystallization on the surface of specimen with the observation by ESEM and EDX. Fig. 5 is the ESEM image of the surface of specimen for $MgCl_2$, NaCl and hard water. For $MgCl_2$ the flaky crystals of $Mg(OH)_2$ were observed and it



P: Portlandite, C: Calcite, B: Brucite, F: Friedel's salt, G: Gypsum

Fig. 4 XRD pattern of the specimens for each solution

had already covered the whole surface at the immersion period of 3 hours(Fig. 5(a)). Unlike this, the angular grain of calcite crystals covered the whole surface for the hard water(Fig. 5(b)). The previous study[9] suggested that the dense crystal layer of calcite is formed on a surface of hardened cement paste that protects the calcium leaching in hard water. Hence, the decreasing rate of $Ca(OH)_2$ for the hard water was very small as mentioned before. In contrast, a fine grain of crystal was not observed, but rather there were many pores on the surface for NaCl(Fig. 5(c)), and $CaCl_2$ and KAc were as well. The calcite was measured by XRD for NaCl, and $CaCl_2$ and KAc, however the dense crystal layer was not formed which had the effect to protect the calcium leaching. Let us return to the subject of the crystallization for $MgCl_2$. The crystals of $Mg(OH)_2$ for $MgCl_2$ covered the surface totally unlike the calcite crystal in the case of NaCl or hard water, whereas the crystals of $Mg(OH)_2$ had the effect of promoting the calcium leaching rather than protecting. In particular, the collapse of the bubble of crystal layer should be the cause of exposing the surface of cement paste again(Fig. 5(d)), and then

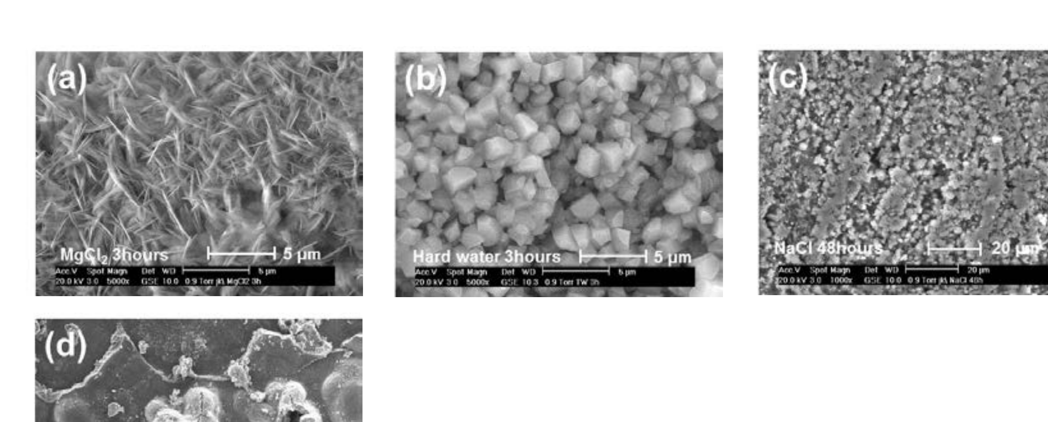


Fig. 5 Electron microscopic images of the surface of cement paste samples immersed in $MgCl_2$ solution for 3 hours(a), Hard tap water for 3hours(b), NaCl solution for 48hours(c) and $MgCl_2$ solution for 48hours

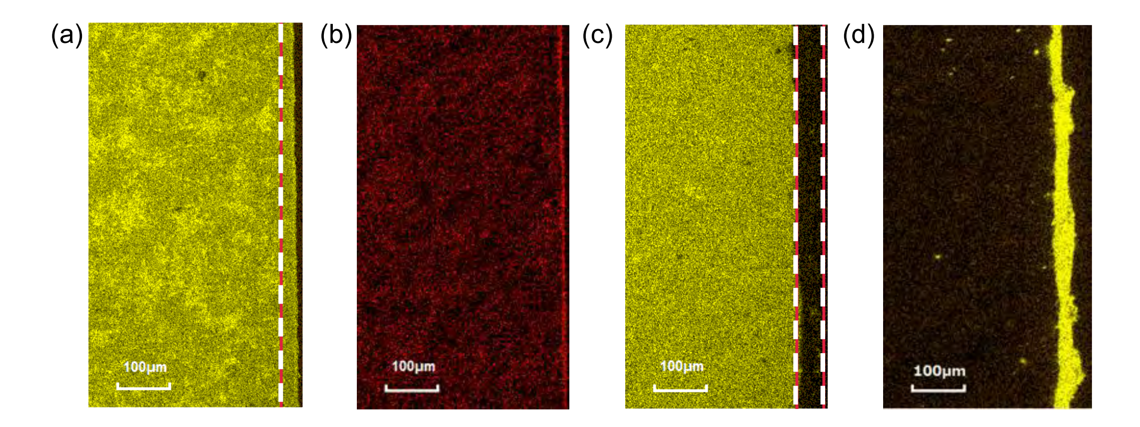


Fig. 6 Element mappings for the element Ca (a) and C (b) on the cross section of cement paste sample immersed in the hard tap water under 20 °C for 48 hours, and for the element Ca (c) and Mg (d) on the cross section of cement paste sample immersed in 1mol/L $MgCl_2$ solution under 20 °C for 24 hours

this leads to accelerate the calcium leaching.

Fig. 6 shows the EDX image of the fracture surface of specimen for $MgCl_2$ and hard water. In this figure, the right side is the surface of specimen that was in contact with the solution, and the left side is the center of specimen. With regard to the hard water, there was very thin calcite crystal layer on the surface. The thickness of the calcite crystal layer was less than 10μm, so that the layer is hardly visible on this paper however it is indicated by higher color intensity in Fig. 6(b). In addition, Fig. 6(a) shows that the higher color intensity of calcium had a wide distribution however there were less calcium in the area to the right side of the broken line. With regard to $MgCl_2$, the brucite crystal layer with thickness of about 20μm is observed in Fig. 6(d), and the color intensity of calcium is low inside of the brucite crystal layer in Fig. 6(c). The calcite crystal layer had the role of protecting the calcium leaching for the hard water however it was very thin. In contrast to this, the brucite crystal layer didn't have the role of protecting the leaching however it was thick.

3.4. Potential impact of calcium leaching by means of deicing agent

It has been demonstrated experimentally that the deicing agents used in this study have the effect of promoting calcium leaching. In particular, $MgCl_2$ had the significant effect. In terms of freezing and thawing action, previous study[10)] has shown that the $Mg(OH)_2$ crystal layer inhibits the scaling. Even if $Mg(OH)_2$ crystal layer has the advantage to inhibit the scaling in calm water like an experimental condition, the layer might be damaged by a friction or a flowing water or something else in the case of an actual structure. In such a case, the degraded zone of hardened cement paste will be exposed to the surrounding solution. This may cause the acceleration of the deterioration of concrete. Furthermore, even in the case of NaCl, $CaCl_2$ and KAc, the ions in the solution should be the factor to promote the calcium leaching. The calcium leaching should be regarded as important from medium and long-term perspectives for the concrete structure where the deicing agent solution stays or concentrates however the process of the leaching is slow.

4. Conclusions

The results of this study reveal that $MgCl_2$ has the largest effect of promoting the calcium leaching regardless of the temperature and the concentration of solution. The crystal layer of $Mg(OH)_2$ promote the leaching rather than protecting. In addition to this, NaCl, $CaCl_2$ and KAc have also the considerable effect of promoting the calcium leaching. The calcium leaching is progressed surely however it is relatively slow when the hardened cement paste is exposed to the relatively low concentration of solution below the freezing point. We conclude that the potential impact of the deicing agent on the deterioration of concrete should be regarded as important from medium and long-term perspectives.

References

[1] Andrew R.Felmy and John H.Weare: Calculation of Multicomponent Ionic Diffusion from Zero to High Concentration: I. The System Na-K-Ca-Mg-Cl-SO4-H2O at 25°C, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol.55, pp.113–131,1991

[2] Worapatt Ritthichauy et al.: Calculation of Diffusion coefficient of Ion in Multicomponent Solution for Ion Movement in Concrete, Concrete Research and Technology, Vol.24,No.1,pp.669–674,2002

[3] Kinjiro Fujii and Wakichi Kondo: Heterogeneous Equilibrium of Calcium Silicate Hydrate in Water at 30°C, Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, Vol.2, pp.645–51,1981

[4] A.Haworth et al.: Modeling of the degradation of cement in a nuclear waste repository, Materials Research Society, Symposium Proceedings, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XII, Vol.127, pp.447–454,1989

[5] P.Faucon et al.: Deterioration mechanisms of a cement paste under water attack, Concrete under severe conditions 2 (Proceedings of second international conference on concrete under severe conditions CONSEC'98), Vol.1,Tromso, Norway,pp.123-132,1998

[6] F.Adenot and M.Buil: Modelling of the corrosion of the cement paste by deionized water, Cement and Concrete Research, Vol.22, pp.489–496,1992

[7] A.Atkinson et al.: An assessment of the long-term durability of concrete in radioactive waste repositories, Material Research Society, Symposium proceedings, Scientific Basis of Nuclear waste management, Vol.50, pp.239–246,1985

[8] Michel Buil et al.: A model of the attack of pure water or undersaturated lime solution on cement, ASTM STP 1123, pp.227–241,1992

[9] M.Schwotzer et al.: Protective or damage promoting effect of calcium carbonate layers on the surface of cement based materials in aqueous environments, Cem. Concr. Res.40,1410–1418,2010

[10] S.Hanehara et al.: Influence of type of deicer on salt scaling of frost damage, Cement Science and Concrete Technology (Japan), Vol.67,No.1, pp.95-101,2013

Affiliation and address:

Prof.Dr.Eng. Katsuyuki Konno
Hokkaido University of Science
7-15-4-1 Maeda, Teine
006-8585 Sapporo, Japan

konno@hus.ac.jp

O. R. Ogirigbo, L. Black

Chloride binding of GGBS concrete: influence of aluminium content, added sulphate and temperature

1. Introduction

Chloride-induced corrosion of steel reinforcement has been identified as the major cause of premature deterioration and degradation of most concrete structures built in marine or offshore environments. Chloride may be introduced into concrete either as admixtures, as de-icing salts as in bridge decks, through the penetration of seawater, through the use of aggregates contaminated with chlorides or through the mix water [1]. The presence of chlorides in concrete may cause a disruption to the passive film thereby accelerating the corrosion of the steel reinforcement.

Chloride in concrete may exist either as free chloride, that is, dissolved in the pore water, or as bound chloride. The bound chlorides are either chemically bound to the tricalcium aluminate (C_3A) and the calcium aluminoferrite (C_4AF) phases in the form of Friedel's salt ($3CaO.Al_2O_3.CaCl_2.10H_2O$) or physically bound to the surface of the hydration products (C-S-H gel) [2]. It is the free chlorides present in the pore water that are responsible for the depassivation of the steel reinforcement, so when more chlorides are bound, less free chlorides will be available for the depassivation of the steel reinforcement.

The use of ground granulated blast furnace slag (GGBS) to partially replace Portland cement in the making of concrete has been reported to increase the chloride binding capacity of the concrete. This has been attributed to their high alumina content. In practice, due to the varying sources from which GGBS is obtained, they tend to have different chemical compositions. This paper focuses on the impact change in slag composition will have on its chloride binding capacity, with emphasis on the alumina and sulphate content, and how the whole process is affected by change in temperature.

2. Experimental programme

2.1 Materials

Two slags (S1 & S2) having similar physical properties but different chemical composition were used for the study. Both were combined with a CEMI 52.5R at 30% replacement level. Additional mixes were then prepared such that the sulphate content of the blends was maintained at similar levels to that of the CEMI 52.5R by adding extra anhydrite, thus giving a total of four different blends. Figure 1 shows the particle size distribution of the slags obtained using Mastersizer 2000. The chemical composition of the cementitious materials as determined by XRF is shown in Table 1, while other physical properties are shown in Table 2.

2.2 Details of mixes and curing conditions

Paste samples were used for the study. They were prepared using a water:binder (w/b) ratio of 0.5. All samples were cured at temperatures of 20 and 38°C and at a relative humidity of 99% for a period of 8 weeks prior to the chloride binding test.

Table 1: Chemical composition of cementitious materials

Property	Unit	C52.5R	Slag 1(S1)	Slag 2 (S2)	Anhydrite (Ah)
LOI at 950°C	%	2.54	(+1.66)	(+0.40)*	
SiO2	%	19.10	36.58	40.14	2.04
Al2O3	%	5.35	12.23	7.77	0.60
TiO2	%	0.25	0.83	0.30	0.03
MnO	%	0.03	0.64	0.64	0.00
Fe2O3	%	2.95	0.48	0.78	0.23
CaO	%	62.38	38.24	37.9	38.32
MgO	%	2.37	8.55	9.51	1.45
K2O	%	1.05	0.65	0.55	0.16
Na2O	%	0.05	0.27	0.36	0.00
SO3	%	3.34	1.00	1.47	52.24
P2O5	%	0.10	0.06	0.02	0.02
Sum at 950°C	%	99.50	99.88	99.43	98.76

*The sample was oxidized with HNO_3 before the determination of LOI

Table 2: Physical properties of cementitious materials

Property	Unit	C52.5R	S1	S2	Ah
Density	g/cm3	3.18	2.94	2.95	2.94
Blaine	cm2/g	5710	4490	4090	4720
Glass content	%	-	99.3	97.1	-

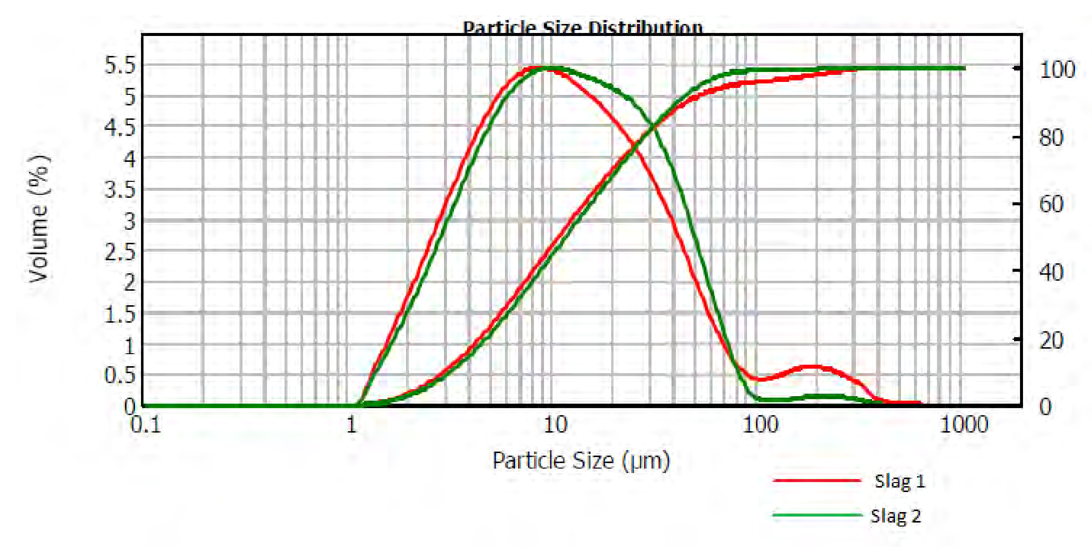


Figure 1: Particle size distribution of slag 1 and 2

2.3 Test method

Bound chloride content was determined using the method developed by Luping and Nilsson [3]. After curing for 8 weeks, the central portions of the samples were wet-crushed and water-sieved to particles ranging in size from 0.25 to 2.0 mm. The particulate samples were dried under vacuum in a desiccator at room temperature to remove most of the water, and then stored in a desiccator with decarbonized air at 11%RH kept by saturated lithium chloride (LiCl) solution for 14 days. About 20 g of the particulate sample dried at 11%RH was put in a plastic cup and filled with approximately 50 ml of a given concentration of sodium chloride (NaCl) solution

saturated with calcium hydroxide. Six different concentrations of NaCl solution (0.1, 0.3, 0.5, 1.0, 2.0 and 3.0M) were used in order to obtain chloride binding isotherms. The cup was sealed and stored at temperatures of 20 and 38°C for a period of 6 weeks to attain equilibrium. After equilibrium was reached, the chloride concentration of the resulting solution was determined. Knowing the initial concentration of the NaCl solution, the content of bound chlorides was determined using the expression:

$$C_b = \frac{35.45V(C_i - C_f)}{W} \tag{1}$$

where:

C_b bound chloride content in mg/g-sample
V volume of solution in ml
C_i initial concentration of the chloride solution in mol/l
C_f equilibrium concentration of the chloride solution in mol/l
W weight of the dry sample in g, which is calculated from the difference in weight of the sample dried in a desiccator at 11%RH and in an oven at 105°C.

3. Results and discussion

Bound chloride content

The bound chloride content obtained from the samples exposed to the 6 different concentrations (C_i) of NaCl solution at 20 and 38°C is shown in Figure 2. The bound chloride content increased as the concentration of the NaCl increased. The aluminium-rich slag 1 blend had a higher bound chloride content than the slag 2 blend and this difference was seen to increase as the concentration of the solution increased. For slag blends, the C/S ratio of the C-S-H is usually less than that of neat systems [4]. However, because they have high alumina contents, they tend to form more of C-A-S-H which may result in increased chloride binding [5]. At 20 and 38°C the bound chloride content increased as the alumina content.

The addition of extra sulphate to the slag blends resulted in a decrease in the bound chloride content as seen in Figure 2 and Table 3, such that the slag 2 blend having alumina content of 6.1% had a slightly higher bound chloride content than the aluminium-rich slag 1 blend containing anhydrite (Table 3). This may be due to the preferential reaction of sulphates with C_3A as pointed out by Luo et al [6]. In the presence of additional sulphates, more of the C_3A reacts with the sulphates to form ettringite [7] reducing the amount left to chemically bind chlorides. XRD patterns (Figure 3) show more intense reflections for ettringite (E) for the mixes containing anhydrite compared to the ones without anhydrite. This is similar to results obtained by Xu [8] in their study on the influence of sulphates on chloride binding.

Table 3: Relationship between bound chloride content and alumina and sulphate content at NaCl solution of C_i = 3.0M

Mix	Bound chloride content (C_b) (mg/g-sample)		Al_2O_3 (%)	SO_3 (%)
	20°C	38°C		
C52.5R+S1	34.01	47.76	7.41	2.64
C52.5R+S2	30.31	42.03	6.07	2.78
C52.5R+S1+Ah	29.77	36.81	7.16	3.64
C52.5R+S2+Ah	25.57	28.18	5.92	3.77

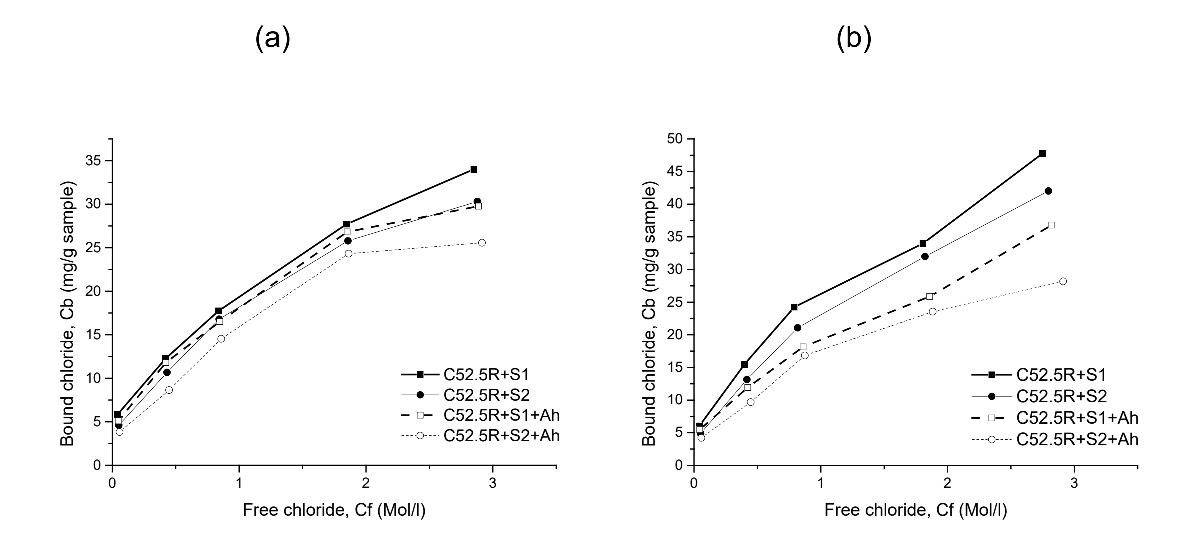


Figure 2: Chloride binding relationship for all mixes at (a) 20°C and (b) 38°C

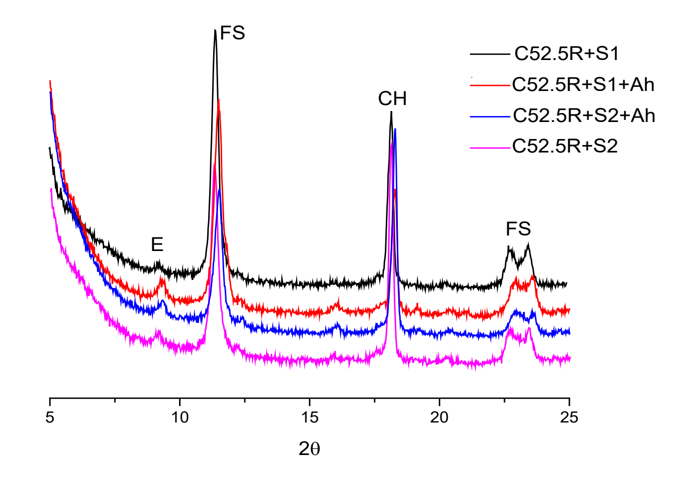


Figure 3: X-ray diffraction pattern for paste samples after immersion in NaCl solution (C_i = 2.0M)

Effect of temperature

The effect of temperature on chloride binding is seen by comparing Figures 2a and 2b. Evaporation occurred at rates ranging from 6 – 8% at 38°C and this was corrected for using the method adopted by Zibara [9] as shown in Equations (2 – 4). The correction is based on two assumptions:

- The ratio of the initial and equilibrium volume of the chloride solutions is equal to the ratio of the initial and equilibrium weight of the chloride solutions
- The evaporation does not affect the equilibrium between the bound and free chlorides

$$\frac{V_i}{V_{ee}} = \frac{W_i}{W_{ee}} \quad (2)$$

$$C_e \times V_i = C_{ee} \times V_{ee} \quad (3)$$

$$C_e = C_{ee} \times \frac{V_{ee}}{V_i} = C_{ee} \times \frac{W_{ee}}{W_i} \quad (4)$$

As seen in Figure 2 and Table 3, increasing the temperature from 20 to 38°C led to an increase in the bound chloride content of about 40% in the mixes without anhydrite, and about 20% in the mixes containing anhydrite at the 3.0M NaCl solution. In a similar study by Zibara [9], they observed that increase in temperature from 20 to 38°C resulted in a decrease in the amount of bound chlorides for host chloride solutions having low concentrations between 0.1 and 1.0M, and an increase in the amount of bound chlorides at a concentration of 3.0M. However, a closer look at the results they obtained shows that the decrease in the bound chloride content at 1.0M is minor compared to the increase at 3.0M. Also, it is important to point out that all their test samples were cured at the same temperature of 20 ± 2°C and tested for chloride binding at temperatures ranging from 7 to 38°C. In this study, the samples have been cured and tested for chloride binding at temperatures of 20 and 38°C.
In a study by Loser et al [10] on the chloride resistance of concrete and its binding capacity, they pointed out that chloride binding is related to the degree of hydration of the cement and of the mineral admixtures. The higher temperature of 38°C may have led to a higher degree of hydration (as shown in other results obtained from isothermal calorimetry and compressive strength tests (not shown here)). At higher temperatures, the amount of sulphate ions bound reversibly within the C-S-H phase increases, and less calcium sulphate remains available for a reaction with C_3A [7]. Also, the reactivity of the slags is increased at higher temperatures as reported by Escalante et al [11] and more C-A-S-H phase will be formed. Thus at the high temperature of 38°C, more C-A-S-H and C_3A would be available for the physical and chemical binding of chloride ions. This agrees with earlier results obtained by Arya et al [12] in their study on factors influencing chloride binding in concrete. They cured OPC paste samples made with w/c of 0.5, for 4 weeks at temperatures of 8, 20 and 38°C, and introduced the chlorides into the samples at the point of mixing. They observed that the bound chloride content increased with temperature, and attributed it to faster reaction rates occurring at higher temperatures. Although, the results reported here are for blended systems which have been cured for 8 weeks, before testing for binding of external chlorides, the trend is similar. DTG plots obtained from thermal analysis carried out on the test samples at the end of the exposure period are shown in Figure 4. The plots show increased peak due to Friedel salt (FS) for the samples that were exposed at 38°C, which agrees with the results of the chloride binding experiment.

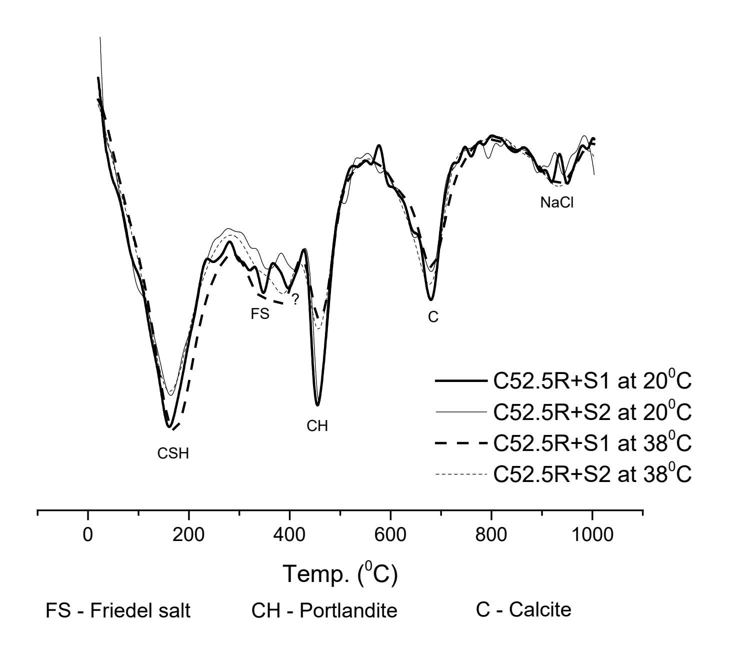


Figure 4: DTG plots showing peaks of Friedel salt (FS) for slag 1 and 2 blend at 20 and 38°C for paste samples after immersion in NaCl solution (C_i = 2.0M)

Binding isotherms

The chloride binding capacity of the mixes was obtained using Freundlich and Langmuir binding isotherms (shown in Equation 5 and 6 respectively).

Freundlich isotherm: $C_b = \alpha C_f^{\beta}$ (5)

Langmuir isotherm: $C_b = \frac{\alpha C_f}{(1+\beta C_f)}$ (6)

The chloride binding coefficients α and β obtained for the mixes using Freundlich and Langmuir binding isotherms are shown in Table 4 and 5 respectively.

Table 4: Chloride binding coefficients obtained at 20 and 38°C using Freundlich‘s binding isotherm

Mix	20°C			38°C		
	α	β	Adj. R^2	α	β	Adj. R^2
C52.5R+S1	20.11	0.50	0.9890	26.46	0.55	0.9839
C52.5R+S2	18.07	0.51	0.9908	23.00	0.58	0.9972
C52.5R+S1+Ah	18.68	0.47	0.9815	19.71	0.56	0.9762
C52.5R+S2+Ah	15.62	0.52	0.9523	16.74	0.50	0.9856

Table 5: Chloride binding coefficients obtained at 20 and 38°C using Langmuir's binding isotherm

Mix	20°C			38°C		
	α	β	Adj. R^2	α	β	Adj. R^2
C52.5R+S1	36.18	0.74	0.9444	45.09	0.63	0.9474
C52.5R+S2	33.62	0.77	0.9733	35.55	0.51	0.9817
C52.5R+S1+Ah	37.68	0.91	0.9535	30.58	0.52	0.9281
C52.5R+S2+Ah	28.54	0.73	0.9615	31.92	0.80	0.9754

From the tables, it is seen that the Freundlich's binding isotherm gave the best fit to the data. The chloride binding coefficients are not material properties but they give an indication of the chloride binding capacity. The coefficients are seen to decrease in the order of C52.5R+S1 > C52.5R+S2 > C52.5R+S1+Ah > C52.5R+S2+Ah. Increasing the temperature from 20 to 38°C resulted in an increase of about 30% in the chloride binding coefficient (α) of the slag blends without anhydrite, and an increase of about 7% in the mixes containing anhydrite. The presence of sulphates decreased the chloride binding coefficient (α) by about 7% at 20°C, and about 37% at 38°C. This is consistent with the results shown in Table 2 and Figures 2a and 2b.

4. Conclusions

Based on the findings from this study, the following conclusions are drawn:

- Chloride binding in slag blends is dependent on the slag composition. High alumina content will result in an increase in the amount of bound chlorides and vice versa, while high sulphate content will result in a decrease.
- Freundlich's binding isotherm gave the best fit to the chloride binding relationships, and the chloride binding coefficient (α) can be used as a parameter for comparing the chloride binding capacities of the slag blends.
- High temperature curing may result in an increase in the chloride binding capacity of slag blends, and this increase will be more for blends containing less sulphates.
- Temperature seems to have more effect on the chloride binding of slag blends than the difference in the slag composition.

References

1. Shi, X., et al., *Durability of steel reinforced concrete in chloride environments: An overview.* Construction and Building Materials, 2012. **30**: p. 125-138.
2. Rasheeduzzafar, S.E. Hussain, and S.S. Al-Saadoun, *Effect of tricalcium aluminate content of cement on chloride binding and corrosion of reinforcing steel in concrete.* ACI Materials Journal, 1992. **89**: p. 3-12.
3. Luping, T. and L.-O. Nilsson, *Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars.* Cement and Concrete Research, 1993. **23**(2): p. 247-253.
4. Hong, S.-Y. and F.P. Glasser, *Alkali sorption by C-S-H and C-A-S-H gels: Part II. Role of alumina.* Cement and Concrete Research, 2002. **32**(7): p. 1101-1111.
5. Thomas, M.D.A., et al., *The effect of supplementary cementitious materials on chloride binding in hardened cement paste.* Cement and Concrete Research, 2012. **42**(1): p. 1-7.

6. Luo, R., et al., *Study of chloride binding and diffusion in GGBS concrete.* Cement and Concrete Research, 2003. **33**(1): p. 1-7.
7. Hewlett, P.C., *Lea's chemistry of cement and concrete*. 4th ed. 2004, Oxford: Elsevier Butterworth-Heinmann.
8. Xu, Y., *The influence of sulphates on chloride binding and pore solution chemistry.* Cement and Concrete Research, 1997. **27**(12): p. 1841-1850.
9. Zibara, H., *Binding of external chlorides by cement pastes*, in *Graduate Department of Civil Engineering*2001, University of Toronto: Canada. p. 342.
10. Loser, R., et al., *Chloride resistance of concrete and its binding capacity – Comparison between experimental results and thermodynamic modeling.* Cement and Concrete Composites, 2010. **32**(1): p. 34-42.
11. Escalante, J.I., et al., *Reactivity of blast-furnace slag in Portland cement blends hydrated under different conditions.* Cement and Concrete Research, 2001. **31**(10): p. 1403-1409.
12. Arya, C., N.R. Buenfeld, and J.B. Newman, *Factors influencing chloride-binding in concrete.* Cement and Concrete Research, 1990. **20**(2): p. 291-300.

Contact Author:

Dr. Leon Black L.Black@leeds.ac.uk
University of Leeds,
School of Civil Engineering,
Woodhouse Lane,
Leeds, LS2 9JT, UK.
Tel: +44 (0) 113 343 2283

T. Neumann, S. Rasch

Herstellung und Verwendung chemisch hoch beanspruchter Betone

1. Einleitung

Seit jeher steht die Dauerhaftigkeit im Fokus der Bindemittel- und Betonentwicklung. Standardisierte Bemessungsverfahren erlauben heute die Herstellung extrem dichter Betongefüge, die sich gegenüber klimatischen Belastungen (z. B. Frost-Tau-Wechseln), aber auch gegenüber chemischen Agenzien (z. B. Sulfaten), widerstandsfähig zeigen. Durch optimierte Stoffzusammensetzungen können die Betone auch einem Angriff saurer Medien bis zu einem pH-Wert ≥ 3,5 standhalten [1]. Prominente Beispiele hierfür sind Kühltürme in diversen Kohlekraftwerken (z. B. Niederaußem) oder das Emscherprojekt in Nordrhein-Westfalen. Bei sehr niedrigen pH-Werten degenerieren aber auch diese sogenannten "Betone mit erhöhtem Säurewiderstand". Selbst eine drastische Absenkung des Wasser/Zement-Wertes verbessert den Säurewiderstand nicht [2, 3].

Die meisten Säuren können den Zementstein konventioneller Betone angreifen. Dabei beeinflusst neben dem pH-Wert der angreifenden Säure insbesondere die Löslichkeit des entsprechenden Kalziumsalzes die Stärke des Angriffs. Aufgrund der geringen Löslichkeit von Gips stellt somit die Schwefelsäure ein geringeres Angriffspotential dar, als beispielsweise Essigsäure oder Milchsäure, die besonders bei der Futtermittelsilierung entstehen. Wird Kalzium infolge eines Säureangriffs aus dem Zementstein ausgelaugt, so verliert dieser zu 100% seine Festigkeit. Einen besonderen Angriffspunkt stellt das bei der Hydratation von Zement gebildete Kalziumhydroxid ($Ca(OH)_2$) dar. Als Portlandit kristallisiert es bei der Hydratation von Portlandzementklinkern vorzugsweise in den Bereichen aus, die zuvor vom Zugabewasser eingenommen wurden, insbesondere auf den Oberflächen der Gesteinskörner. Dadurch entsteht eine dreidimensional vernetzte $Ca(OH)_2$-Struktur, die den gesamten Beton durchzieht. Säuren können entlang dieses Netzwerkes schnell in die Tiefe des Betongefüges eindringen [2].

Bislang werden für chemisch hochbeanspruchte Betone, wie z.B. bei Stallanlagen, Behälterbauwerken, Siloanlagen oder Biogasreaktoren, Oberflächenschutzsysteme eingesetzt, die das Eindringen von beton- und stahlangreifenden Agenzien verhindern sollen. Auch im Rohrleitungsbau werden bei einem erwartet hohen Säureangriff Beton- und Stahlbetonrohre durch Liner geschützt. Oberflächenschutzsysteme weisen allerdings eine begrenzte Lebensdauer auf. Ohne regelmäßige Inspektionen und Sanierungen kann der Oberflächenschutz hinterlaufen werden und die Tragstruktur des Betons wird zerstört. Alternative Baustoffe, wie Steinzeug oder harzgebundene Betone, zeichnen sich durch hohe Preise aus oder sind nur in beschränkten Größen und Geometrien verfügbar.

Durch alkalisch aktivierte Bindemittel oder sogenannte Geopolymere wird seit Jahren versucht, den chemischen Widerstand noch weiter zu steigern [4, 5, 6]. Der Einsatz derartiger Systeme in der Praxis beschränkt sich allerdings auf sehr wenige Anwendungsfälle. Zum Einsatz kamen bisher vorwiegend alkalisch aktivierte Hüttensande, mit der Zielstellung, Portlandzementklinker zu ersetzen. So wurden in der

Mitte des 20. Jahrhunderts in Osteuropa und Russland beispielsweise Bahnschwellen damit hergestellt. Unter dem Namen Pyrament wurden in den USA von Lone Star Industries für den Tief- und Straßenbau Geopolymerbetone eingesetzt. Teilweise zeichneten sich diese Betone auch durch eine schnelle Festigkeitsentwicklung aus und wurden für militärische Start- und Landebahnen eingesetzt. Ausgelöst durch die Bemühungen der Regierung, die CO_2-Emissionen zu reduzieren, gab es zuletzt in Australien größere Projekte, bei denen alkalisch aktivierte Bindemittel für Konstruktionsbetone eingesetzt wurden [7, 8].

In den vergangenen Jahrzehnten wurden bei der Erforschung dieser alternativen Bindemittelsysteme unzählige Forschungsergebnisse veröffentlicht. Dabei stößt man immer wieder auf verschiedene Begrifflichkeiten bei den Bezeichnungen dieser Stoffe. Eine strukturierte Aufstellung der herkömmlichen und der alternativen Bindemittel nehmen Herrmann und Dehn vor (Abb.1) [9].

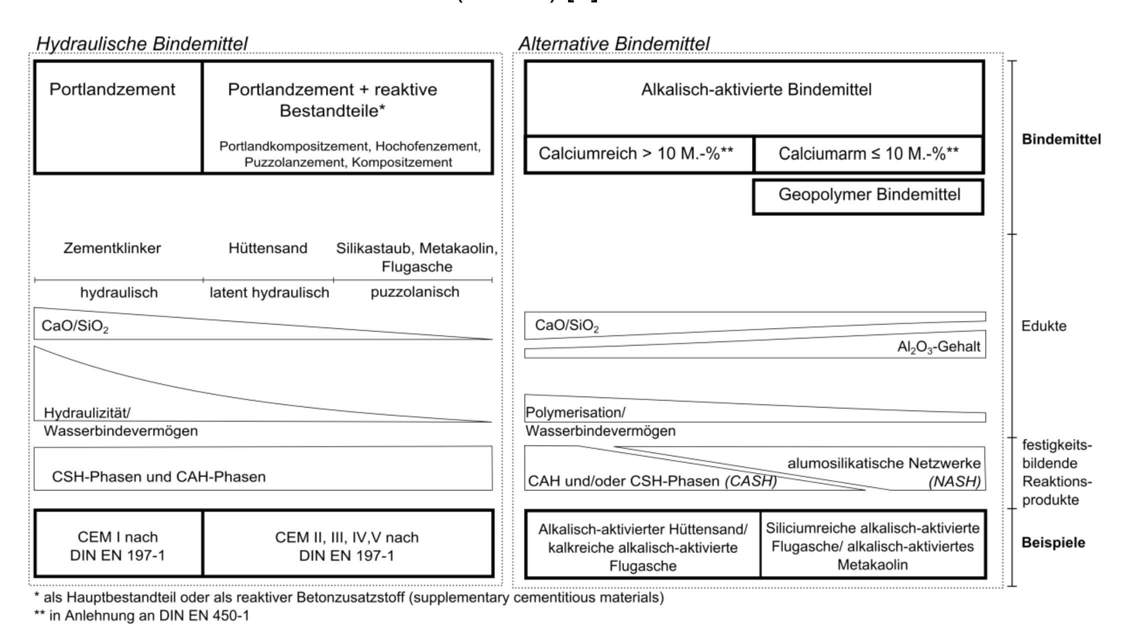


Abb. 1: Einteilung der Bindemittel aus [9]

Grundlegend wird hier zwischen den hydraulischen und den alternativen Bindemitteln unterschieden. Die hydraulischen Bindemittel mit den entsprechenden Unterteilungen in Abhängigkeit von den Kompositmaterialien stellen die normativ geregelten Zementarten dar. Die Einteilung der alternativen Bindemittel unterscheidet zwischen Geopolymeren (GP), alkalisch aktivierten Bindemitteln (AAB) mit niedrigem oder hohem Kalziumgehalt und alkalisch aktivierten Hüttensanden. Dabei bilden Geopolymere und Bindemittel mit niedrigem Kalziumgehalt nach alkalischer Aktivierung hauptsächlich alumosilikatische Netzwerke zur Festigkeitsentwicklung aus. Alkalisch aktivierte Hüttensande und Bindemittel mit hohem Kalziumgehalt bilden hingegen sowohl C-S-H-Phasen, als auch alumosilikatische Netzwerke beim Erhärtungsprozess und grenzen sich somit von den vorher genannten ab.

Durch die Verwendung von kalziumarmen, flugaschebasierten Geopolymeren und dem Einstellen sehr niedriger Wassergehalte kann die Dauerhaftigkeit und die chemische Widerstandsfähigkeit von Geopolymeren deutlich verbessert werden. Mangels geeigneter Verflüssiger ließen sich die entsprechenden Betone bisher aber kaum in einer verarbeitbaren Konsistenz herstellen [10, 11].

Ein neu entwickeltes Geopolymer-Bindemittel kombiniert mit einer neuen Fließmitteltechnologie, ermöglicht nun auch für chemisch hochbeanspruchte Bauteile eine Verarbeitung analog zu konventionellem Beton. Trotz niedriger Wassergehalte lassen sich Betone in allen Konsistenzklassen herstellen. Dabei werden neben dem hohen chemischen Widerstand auch alle anderen Eigenschaften erfüllt, die an entsprechende Betone gestellt werden. Typische Anwendungen finden sich bei Rohren und Schächten, bei Fertigteilen im landwirtschaftlichen sowie im industriellen Bereich.

2. Eigenschaften eines neuen Geopolymerbetons

2.1 Konsistenz

Durch eine gezielte Fließmittelentwicklung ist es möglich, die Konsistenz der GP-Betone zielsicher einzustellen und über lange Zeiträume zu halten. An einer ausgewählten Materialkombination wurde der Konsistenzverlauf bei unterschiedlichen Frischbetontemperaturen (5°C, 10°C, 20°C und 30°C) ermittelt. Der GP-Beton wurde bei 20°C auf die Zielkonsistenz F5 nach DIN EN 206-1 / DIN 1045-2 eingestellt. Nach 30 min wurde eine leichte Nachverflüssigung festgestellt. Im weiteren Verlauf steifte der Beton leicht an, blieb aber in der Konsistenzklasse F5. Die beiden Betone bei 5°C und 10°C Frischbetontemperatur zeigten bei gleicher Fließmittelmenge eine deutlich stärkere Verflüssigung. Sowohl die Ausgangskonsistenz, als auch die Endkonsistenz nach 90 min entsprachen der Konsistenzklasse F6. Deutlich steifer stellte sich dagegen die Konsistenz des Betons bei 30°C Frischtemperatur dar. Hier wurde lediglich die Konsistenzklasse F2 erreicht.

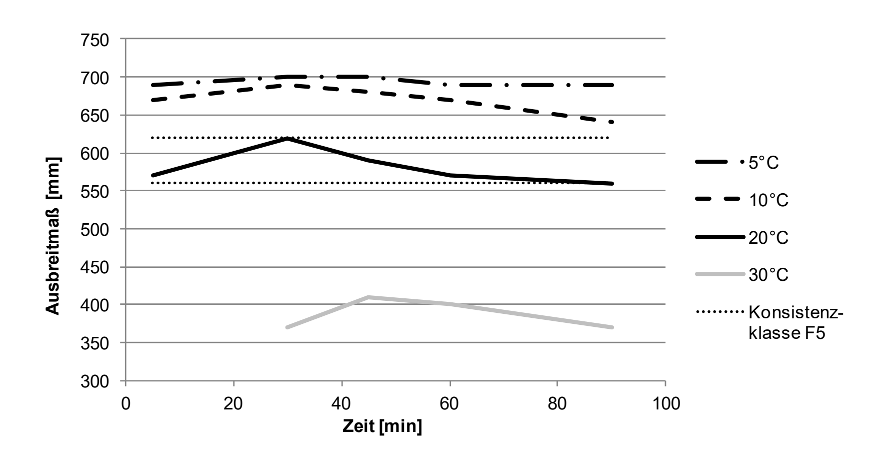


Abb. 2: Konsistenzverlauf in Abhängigkeit der Frischbetontemperatur; Betonzusammensetzung und Fließmitteldosierung bei allen Versuchen konstant

2.2 Festigkeitsentwicklung

An dem unter 2.1 beschriebenen GP-Beton wurden unter den Lagerungstemperaturen 5°C, 10°C, 20°C und 30°C die Betondruckfestigkeiten nach DIN EN 12390-3 ermittelt. Zum Vergleich ist in Abb. 3 die Festigkeitsentwicklung eines Standardbetons C50/60 mit Portlandzement als Bindemittel dargestellt. Wie der Abbildung zu entnehmen ist, besitzt der GP-Beton nach 7 Tagen die gleiche Druckfestigkeit, nach 28 und 56 Tagen

eine deutlich höhere Druckfestigkeit als der Vergleichsbeton C50/60. Lediglich die Frühfestigkeiten liegen bei 20 °C unter denen des zementären Systems. Bei Temperaturen unter 10°C erhärtet der GP-Beton hingegen sehr langsam.

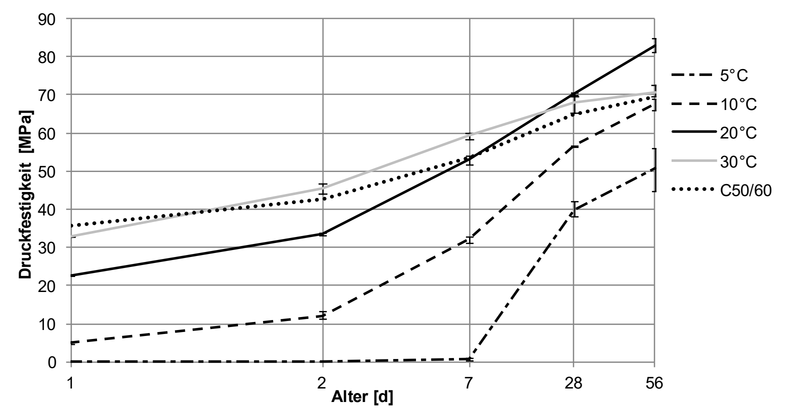


Abb. 3: Druckfestigkeitsentwicklung von GP-Beton in Abhängigkeit der Lagerungstemperatur gegenüber einem Beton C50/60 mit CEM I 42,5 R bei 20°C

2.3 Schwindverhalten

Im Rahmen der Untersuchungen wurde das Schwindverhalten des GP-Betons unter den verschiedenen Lagerungstemperaturen ermittelt. Die Messung der Längenänderung erfolgte bis zu 2 Tagen mittels Schwindrinnen (bei 5°C bis zu 7 Tagen) (Abb. 4). Im Anschluss (unterbrochene Linien) wurden die weiteren Längenänderungen nach DIN 52450 (Graf-Kaufmann-Verfahren) an Hand von verdunstungsgeschützten Normprismen ermittelt. Interessanterweise lässt sich am Beton bei 30°C Lagerungstemperatur die geringste Längenänderung nachweisen. Das Schwindverhalten bei Raumtemperatur liegt im Bereich üblicher Betone.

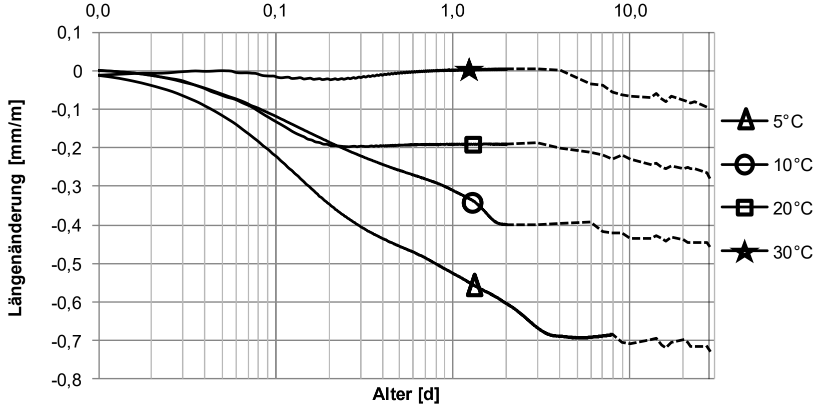


Abb. 4: Längenänderung des GP- Betons in Abhängigkeit von der Lagerungstemperatur, durchgehende Linie: Messergebnisse Schwindrinne, unterbrochene Linie: Messergebnisse nach DIN 52450 (Graf-Kaufmann)

2.4 Säurewiderstand

Zur Untersuchung der Widerstandsfähigkeit des GP-Betons gegenüber einem Säureangriff wurden Betonprismen bei 30°C in organischer Säure (Milch-, Essig- und

Propionsäure) bei einem pH-Wert von = 3,0 für 52 Wochen gelagert. Anschließend erfolgten an geschnittenen Würfeln Druckfestigkeitsprüfungen zur Bestimmung der Resttragfähigkeit. Im Gegensatz zu konventionellem Beton (Abb. 5), der nach wenigen Wochen starke Material- und Festigkeitsverluste aufweist, konnten bei den GP-Betonen selbst nach einem Jahr keine Schäden, Abwitterungen oder Volumenänderungen festgestellt werden (Abb. 6). Die Druckfestigkeit nach der Lagerung betrug > 20 MPa.



Abb. 5: geschädigter Betonquerschnitt (Bindemittel CEM I 42,5 R) nach 8 Wochen Lagerung in organsicher Säure pH=3,0

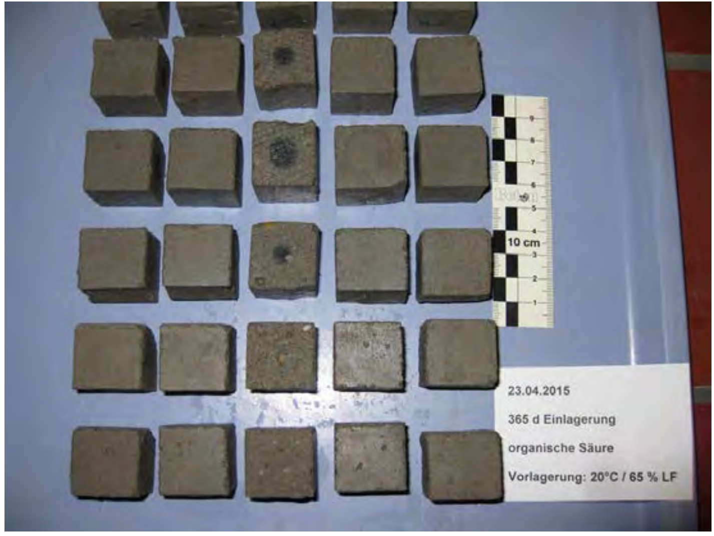


Abb. 6: Probekörper (GP-Betone) nach 52 Wochen Lagerung in organsicher Säure pH=3,0 (die Betone wurden ohne grobe Gesteinskörnung > 2 mm hergestellt)

2.5 Laugenwiderstand

Da hinsichtlich der Materialbeständigkeit bei hohen pH-Werten von GP-Bindemitteln wenige Erfahrungen vorliegen, wurde diese Beanspruchungsart analog zur

Säurelagerung geprüft. Dabei wurden die Probekörper in eine wässrige, alkalische Lösung, bestehend aus NaOH, KOH und $Ca(OH)_2$ mit einem Masseverhältnis 1 : 4 : 0,5 und einem pH-Wert von 13,7 über einen Zeitraum von 18 Wochen eingelagert. Die Prüflauge wurde alle 3 Wochen komplett erneuert. Die anschließenden mikroskopischen Analysen der Querschnitte zeigten keinerlei Hinweise auf eine innere Schädigung. Die Probekörper wiesen nach der Laugenlagerung keinerlei Abfall der Druckfestigkeit auf.

2.6 Frost-Widerstand

An dem GP-Beton wurden im Rahmen der Dauerhaftigkeitsuntersuchungen Frostprüfungen (CIF) nach BAW-Merkblatt "Frostprüfung" durchgeführt. Wesentliches Kriterium für eine hohe Beständigkeit, ist neben der maximalen Abwitterungsmenge auch die innere Schädigung, beschrieben durch den dynamischen E-Modul. Nach BAW-Richtlinie gilt ein Beton als geschädigt, wenn ein rel. dynamischer E-Modul von 75% nach 28 Frost-Tau-Wechseln unterschritten wird. Als zusätzliches Abnahmekriterium gilt eine Abwitterungsmenge von ≤ 1.000 g/m² nach 28 Frost-Tau-Wechseln. Der untersuchte GP-Beton wies nach 28 Frost-Tau-Wechseln eine Abwitterungsmenge von 116 g/m² auf. Auch nach 42 und 56 Frost-Tau-Wechseln lagen die Abwitterungsmengen mit 156 und 193 g/m² deutlich unterhalb des Abnahmekriteriums. Der dynamische E-Modul weist mit zunehmenden Frost-Tau-Wechseln nur einen minimalen Abfall (insgesamt < 5%) auf. Aufgrund der durchführten Untersuchungen kann der Beton als frostbeständig eingestuft werden.

2.7 Alkali-Kieselsäure-Reaktivität

Als weitere Dauerhaftigkeitsuntersuchung wurde das GP-Bindemittel dem Schnellprüfverfahren (Referenzverfahren) nach Teil 3, der Alkali-Richtlinie des DAfStb unterzogen. Das Verfahren wurde zur Beurteilung der Gesteinskörnung hinsichtlich einer Alkali-Kieselsäure-Reaktion entwickelt. Im vorliegenden Fall wurde der Frage nachgegangen, wie sich bekanntermaßen nicht-reaktive und reaktive Gesteinskörnungen verhalten, wenn statt Normenzement ein alkalireiches Geopolymer als Bindemittel eingesetzt wird. Es zeigte sich bei dieser Prüfung, dass sowohl mit E I-S-, als auch mit E III-S-Gesteinskörnungen Dehnungen ermittelt wurden, die mit 0,1 mm/m deutlich den in der Alkali-Richtlinie festgelegten Grenzwert von 1,0 mm/m unterschreiten.

3. Geopolymerbeton im Praxistest

Bei der Entwicklung des Betons mit dem GP-Bindemittel stand neben dem hohen chemischen Widerstand besonders die Praxistauglichkeit im Fokus. In der Vergangenheit stellte vielfach die ungenügende Verarbeitbarkeit ein Hemmnis für den praktischen Einsatz dar. Durch neue Bindemittel und Zusatzmittel ist es nunmehr möglich, bislang schwer zu verflüssigende Systeme zielsicher auf die gewünschte Konsistenz einzustellen.

Ein erster Praxisversuch fand 2014 in einem Fertigteilwerk statt. Dabei wurden maschinell produzierte Rohre mit erdfeuchter Betonkonsistenz hergestellt. Diese Rohre

konnten bewehrt und unbewehrt grünstandfest ausgeschalt werden. Weiterhin konnten Schachtelemente in der Konsistenzklasse F5 und leitverdichtbare Rohre in der Konsistenzklasse F6 erfolgreich produziert werden. (Abb. 7)



Abb. 7: Betonrohre mit GP-Bindemittel nach dem Ausschalen

Die Produktion der Betonrohre fand mit der im Rohrwerk vorhanden maschinellen Ausstattung statt, ohne dass Änderungen im Produktionsablauf vorgenommen werden mussten. Lediglich der alkalische Aktivator wurde im Rahmen des Praxisversuchs beim Mischvorgang händisch zugegeben. Der hergestellte GP-Beton gleicht in seiner Erscheinung im frischen, als auch im erhärteten Zustand, einem herkömmlichen Beton auf Basis von Normenzement. Durch die Verwendung alkalischer Aktivatoren sind erhöhte Sicherheitsvorschriften einzuhalten. Jeder Haut- und insbesondere Augenkontakt muss durch eine geeignete Arbeitsschutzbekleidung (Chemikalien-Schutzhandschuhe und eine Schutzbrille) vermieden werden.

4. Zusammenfassung

In den vergangenen Jahrzehnten wurden bei der Erforschung alternativer Bindemittelsysteme unzählige Forschungsergebnisse insbesondere zu alkalisch aktivierten Bindemitteln oder sogenannten Geopolymeren veröffentlicht, ohne dass diese einen nennenswerten Einzug in die Baupraxis gefunden haben. Im Rahmen dieser Arbeit wird gezeigt, dass mit einem neu entwickelten Bindemittel auf Geopolymerbasis Betone unter den Bedingungen eines Betonwerks hergestellt und zu funktionsfähigen Fertigteilen verarbeitet werden können. Diese Betone zeichnen sich durch eine im Vergleich zu Standardbetonen außerordentlich hohe chemische Widerstandsfähigkeit aus. Die Beständigkeit der Betone gegenüber anderen Umwelteinflüssen, z. B. Frost, lässt sich ebenfalls mit konventionellen Fertigteilbetonen vergleichen.

Literatur

[1] Lohaus, L, et. al.: Beton mit hohem Säurewiderstand für den Kühlturmbau – eine Zwischenbilanz. Beton 9/2009, S. 370-379

[2] Hillemeier, B; Hüttl, R.: Säureresistenter Beton mit einstellbarer Festigkeit für den höchsten Kühlturm der Welt. Ulmer Beton- und Fertigteil-Tage 2000

[3] Temuujin, J., et al.: Characterisation of class F fly ash geopolymer pastes immersed in acid and alkaline solutions. Cement and Concrete Composites, 2011, S. 1086-1091

[4] Song, X. J., et al.: Durability of fly ash-based Geopolymer concrete against sulfuric acid attack. Int. Conf. on Durability of Building Materials and Components, 2005

[5] Concrete Institute of Australia: Recommended Practice, Geopolymer Concrete. 2011

[6] Beddoe, R.E., Schmidt, K.: Säureangriff auf Beton – Einfluss der Betonzusammensetzung; Teil 2. Cement International, 04/2009, S. 86 - 93

[7] Weil, M.: Geopolymerbinder. BFT. 12/2011, S. 4-17

[8] Concrete in Australia Vol. 39 No 4

[9] Herrmann, A., Dehn, F.: Classification of alkali-activated fly ash binders. Proc. of the 10th fib International PhD Symposium in Civil Engineering, 2014, S. 31-38

[10] Islam, A.L.; Bhattacharjee, R.: Effect of plasticizer and superplasticizer on rheology of fly-ash-based geopolymer concrete. ACI Mat. J., 2013, S. 513-518

[11] König, A., et. al.: Betone für biogenen Säureangriff im Landwirtschaftsbau. Beton- und Stahlbetonbau 105 (2015), Heft 11, S. 714 - 724

Autoren:

Thomas Neumann neumann.thomas@schwenk.de
Stefan Rasch rasch.stefan@schwenk.de
SCHWENK Zement KG
Laudenbacher Weg 5

97753 Karlstadt

Rahimi, A., Gehlen, C., Reschke, Th., Westendarp, A.

Restnutzungsdauer von instandgesetzten Stahlbetonbauteilen unter Berücksichtigung der Chloridumverteilung

1. Einleitung

Die Auseinandersetzung mit bestehenden Bauwerken bestimmt einen wesentlichen Teil der Aktivitäten in der Baubranche. Zahlreiche bestehende Stahlbetonbauwerke sind im Laufe der Zeit gealtert und, wenn hoch beansprucht gewesen, in ihrer Funktionalität und gar Tragfähigkeit mittlerweile beeinträchtigt. Für die Bewertung des Bauwerksbestandes sind Konzepte zur Berechnung von Restnutzungsdauern erforderlich. Sind die mit Hilfe solcher Konzepte berechneten Restnutzungsdauern zu niedrig und Instandsetzungsmaßnahmen erforderlich, stellt sich die Frage, welche lebensdauerverlängernde Wirkung eine durchgeführte Instandsetzung erreicht hat. Instrumente für eine Restnutzungsdauerabschätzung vor der Instandsetzung und für eine anschließende Dauerhaftigkeitsbewertung nach der Instandsetzung fehlen derzeit.

Eine bewährte Instandsetzungsmaßnahme ist, bei chloridinduzierter Betonstahl-korrosion, der Abtrag des mit Chloriden belasteten Betons und sein Ersatz durch ein Instandsetzungsmaterial. Abhängig von der Eindringtiefe sowie Konzentration der Chloride im Bauteil wird die Betondeckung teilweise oder vollständig, und ggf. noch tiefere Bereiche hinter der Bewehrung, entfernt und durch Instandsetzungsmaterial ersetzt. Ziele dieser Instandsetzungsmaßnahme sind die Repassivierung des Betonstahls sowie die Erhöhung des Bauteilwiderstands gegenüber weiterem Chlorideintrag.

Aus Gründen der Wirtschaftlichkeit sowie ausführungs- oder konstruktionsbedingt oder auch als Präventionsmaßnahme usw. kann ein teilweiser Abtrag der Betondeckung zweckmäßig werden. In diesem Fall stellt sich die Frage, ob die verbleibende Betonschicht frei von Chloriden sein muss bzw. inwieweit die verbleibende Schicht mit Chloriden belastet sein darf und was für einen Einfluss diese Restbelastung auf die Restnutzungsdauer des Bauteils nach der Instandsetzungsmaßnahme (d. h. teilweiser Betonabtrag und deren Ersatz mit Instandsetzungsmaterial) ausübt.

Wie in Abb.1 schematisch dargestellt, wird sich der verbleibende Chloridgradient mit der Zeit in die neue sowie in der verbleibenden Schicht umverteilen. Dadurch ändert sich die Chloridkonzentration an der Betonstahloberfläche, und diese kann zeitweise höher als der anfängliche Wert betragen (auch ohne zusätzlichen Eintrag von externen Chloriden). Wird das instandgesetzte Bauteil erneut mit Chloriden beaufschlagt, wird es durch die bestehende Restbelastung in der Regel zu einer früheren Überschreiten des korrosionsauslösenden Chloridgehalts auf der Betonstahloberfläche kommen.

In Rahimi et al. (2015) [1] wurde in einem pragmatischen Vorgehen und mit Hilfe von numerischen Untersuchungen Randbedingungen für den verbleibenden Chlorid-gradienten festgelegt, welche eingehalten werden müssen, um eine Depassivierung des Betonstahls (erreichen des kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehalts C_{crit} an der Betonstahloberfläche) durch die Umverteilung der Restchloride in der verbleibenden Betonschicht zu verhindern. Hierbei ist der Eintrag externer Chloride ausgeschlossen. Diese Randbedingungen sind wie folgt:

1. Die Tiefenlage mit dem kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehalt soll einen Abstand zur Betonstahloberfläche von mindestens 10 mm haben.
2. Der maximale Gehalt an Restchloriden im Altbeton darf 2,0 % bezogen auf die Bindemittelmasse (M.-%/b) nicht überschreiten.

Hierbei wurde auf der sicheren Seite liegend zum einen der günstige Einfluss des Bauteilalters zum Zeitpunkt der Instandsetzungsmaßnahme auf den Chlorideindringwiderstand des verbleibenden Betons nicht berücksichtigt, und zum anderen eine mögliche Extraktion der Restchloride durch kapillares Saugen und Auswaschen von der neuen, frischen Instandsetzungsschicht vernachlässigt.

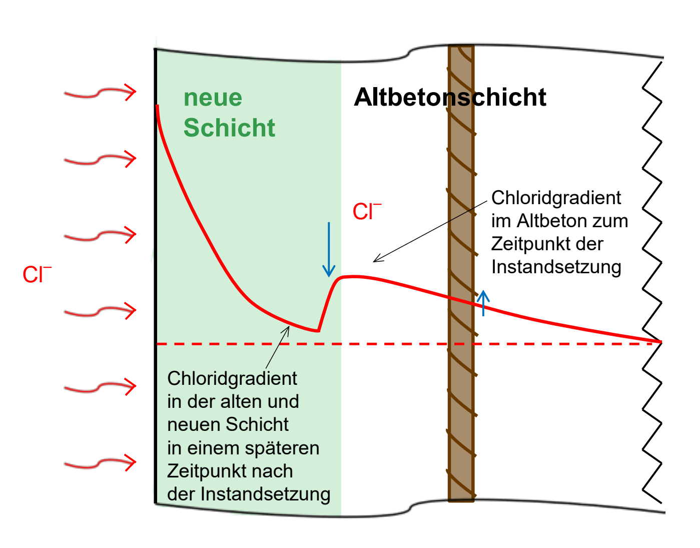


Abb.1: Chlorideindringen und -umverteilung in instandgesetzten Bauteilen mit Vorhandensein von Restchloriden

Das Mindestmaß der Abtragtiefe der Betondeckung ist somit unter Berücksichtigung dieser zwei Kriterien festzulegen. Die Bemessung und Abschätzung der Restnutzungsdauer von derart instandgesetzten Bauteilen erfordert zusätzliche Berücksichtigung des Chloridtransports in einer 2-schichtig aufgebauten Betondeckung und der Umverteilung des Restchloridgradienten.

In Rahimi et al. (2014) [2] wurde in Analogie zur Lebensdauerbemessung von Neubauten einen Ansatz zur Bemessung der Restnutzungsdauer von instandgesetzten Bauteilen mit Restbelastung vorgestellt (siehe auch Abschnitt 3.2). Dabei wurde jedoch von der Restbelastung lediglich der Chloridgehalt an der Betonstahloberfläche berücksichtigt. Der Chloridgradient und seine Umverteilung bleiben dabei unberücksichtigt. In diesem Beitrag wird dargestellt, ob und ggf. wie diese Vernachlässigung der Chloridumverteilung die Abschätzung der Restnutzungsdauer von Bauteilen beeinflusst.

Zum besseren Verständnis des Beitrags wird zunächst die Methodik der leistungsbasierten probabilistischen Lebensdauerbemessung für Neubaumaßnahmen kurz erläutert (Abschnitt 2). Spätere Ausführungen im Bereich bestehender Bauwerke greifen im weiteren Verlauf darauf zurück.

2. Lebensdauerbemessung von (neuen) Stahlbetonbauteilen

Die Dauerhaftigkeit neu zu erstellender Betonbauwerke wird nach derzeitigen Regelwerken deskriptiv durch die Einhaltung von bestimmten, auf Erfahrungswerten beruhenden Mindestanforderungen an die Betonzusammensetzung, -druckfestigkeit und Betondeckung sichergestellt. Um eine leistungsbezogene Bewertung der Dauerhaftigkeit zu ermöglichen, wurden in den letzten Jahren probabilistische Prognosemodelle auf Performance-Basis entwickelt. Diese Performance-Konzepte

setzen folgende Bausteine für eine realistische Abschätzung der Dauerhaftigkeit voraus:

- Definition von Grenzzuständen,
- Mathematische Modelle zur Beschreibung der zeitabhängigen Schädigungs-mechanismen und Transportvorgänge,
- Statistische Quantifizierung der orts- und zeitabhängigen Einwirkungen,
- Messung und statistische Quantifizierung der Bauteilwiderstände,
- Annahme angemessener Eintretenswahrscheinlichkeiten ungewollter Bauteil-zustände (Versagen).

Für den Fall des ungewollten Bauteilzustandes „Depassivierung des Betonstahls infolge einer Chlorideinwirkung" wurde ein vollprobabilistisches Performance-Konzept für die Dauerhaftigkeit von Betonbauteilen in intaktem Bereich (ohne Risse) entwickelt, welches international in die praktische Bemessung Eingang fand. Dem in "fib Model Code for Service Life Design, fib Bulletin 34 (2006)" [3] und später in „fib Model Code for Concrete Structures (2010)" [4] und ISO 16204:2012 [5] veröffentlichte Bemessungsmodell liegt der *Grenzzustand* zu Grunde, dass die Initiierung der Betonstahlkorrosion auszuschließen ist. Die Korrosion wird initiiert, wenn ein kritischer Chloridgehalt an der Oberfläche des Betonstahls erreicht wird. Die Ermittlung der zeit- und tiefenabhängigen Chloridkonzentration im Betonbauteil erfolgt durch ein *mathematisches Modell* (Gl. (1)). Als Variablen der *Einwirkung* werden das Chloridangebot der umgebenden Chloridquelle (z. B. das Meerwasser) und die Umgebungstemperatur als stochastische Parameter berücksichtigt. Als Variablen des *Widerstands* sind gemessene Chlorideindringwiderstände des Betons zusammen mit Betondeckungsmaßen zu betrachten. In Abhängigkeit vom erforderlichen Aufwand zur Risikominimierung werden *Eintretens*- oder *Versagenswahrscheinlichkeiten* für den Grenzzustand der Gebrauchstauglichkeit angenommen.

Gleichung (1) stellt das auf dem zweiten Fick'schen Diffusionsgesetz basierte mathematische Modell zur Abschätzung des zeit- und tiefenabhängigen Chloridgehalts im Beton dar.

$$C(x,t) = C_0 + \left(C_{S,0} - C_0\right) \cdot erfc \frac{x}{2 \cdot \sqrt{k_e \cdot D_{app}(t) \cdot t}} \qquad (1)$$

Darin sind:

C(x, t): Chloridkonzentration in Tiefe x zum Zeitpunkt t [M.-%/b]
C_0: Eigenchloridgehalt des Betons [M.-%/b]
$C_{s,0}$: Chloridkonzentration an der Bauteiloberfläche zum Beobachtungszeitpunkt in Abhängigkeit der anstehenden Chloridquelle, welche als konstante Einwirkung angenommen wird (Oberflächenchloridkonzentration) [M.-%/b]
x: Tiefe mit einem korrespondierendem Chloridgehalt *C(x, t)* [m]
t: Betonalter [s]
$D_{app}(t)$: scheinbarer Chloriddiffusionskoeffizient des Betons [m²/s], Größenordnung abhängig von der Auslagerungszeit. Variable wird jedoch bei allen Berechnungen für den gesamten betrachteten Zeitraum von 0 bis t als Konstante angesetzt.
k_e: Umweltparameter [–]
erfc: Komplementär der Gaußschen Fehlerfunktion

Der Umweltparameter k_e wird unter Berücksichtigung der Umgebungstemperatur T_{real} [K], der Referenztemperatur T_{ref} [K] und ein Regressionsparameter b_e [–] mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung wie folgt berechnet:

$$k_e = exp\left(b_e \cdot \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T_{real}}\right)\right) \tag{2}$$

Der Materialwiderstand scheinbarer Chloriddiffusionskoeffizient D_{app} nimmt mit zunehmender Auslagerungszeit (Betonalter) verschiedene Größenordnungen an. Mit zunehmenden Betrachtungszeiträumen nimmt die Größenordnung des scheinbaren Chloriddiffusionskoeffizienten ab. Für die einzelne Berechnung wird $D_{app}(t)$ als konstante Eingangsvariable eingeführt. Die Ermittlung von $D_{app}(t)$ erfolgt i. d. R. durch Analyse von Chloridprofilen aus den Diffusionstests ([6], [7]) ausgesetzten Laborprüfkörpern und / oder von Chloridprofilen aus bestehenden Bauwerken. Eine vereinfachte Abschätzung dieses Parameters wurde in [3] durch folgende Gleichung dargestellt:

$$D_{app}(t) = D_{RCM}(t_0) \cdot (\frac{t_0}{t})^{\alpha} \tag{3}$$

$D_{RCM}(t_0)$ [m²/s] ist der Chloridmigrationskoeffizient des Betons zum Referenzzeitpunkt t_0 [s]. $D_{RCM}(t_0)$ kann mit Hilfe des Laborprüfverfahrens „Schnellchloridmigrationstest RCM“ (Rapid Chloride Migration) ermittelt werden ([8], [9]). Der Altersexponent α [–] berücksichtigt die Zeitabhängigkeit des scheinbaren Chloriddiffusionskoeffizienten $D_{app}(t)$. Die Abschätzung des Altersexponenten α erfolgt in diesem Ansatz mit Hilfe von Chloridprofilen aus bestehenden Bauwerken, die vergleichbare Betonzusammensetzung (insbesondere Bindemittelart) sowie Ausführungsqualität und Einwirkungssituation aufweisen. Eine detaillierte Erklärung sowie empfohlene Werte für den Altersexponenten können [3, 10, 11] entnommen werden.

Die Grenzzustandsgleichung wird mit der Gegenüberstellung des Chloridgehalts an der Betonstahloberfläche $C(d_c, t)$ mit dem kritischen Chloridgehalt C_{crit} wie folgt aufgestellt:

$$g(X,t) = C_{crit} - C(d_c,t) \tag{4}$$

Obwohl nur die freie, in der Porenlösung des Betons gelöste Chloridionen zu einer Depassivierung des Betonstahls führen, wird im Modell der Gesamtchloridgehalt behandelt, da sich eine praxisrelevante Ermittlung des freien Chloridgehalts im Beton schwierig darstellt. Die Zustandsprognose erfolgt durch eine Zuverlässigkeitsanalyse mit Hilfe der Grenzzustandsgleichung und durch Festlegung eines Mindestzuverlässigkeitsindexes β. Hierfür sind die gesamten Eingabeparameter stochastisch in die Grenzzustandsgleichung einzusetzen. fib Bulletin 34 (2006) [3] enthält Empfehlungen, welche Werte für die einzelnen Modellparameter gewählt werden können (s. Tab.1).

Der Zuverlässigkeitsindex β steht in Korrelation mit der Versagens- / Eintretenswahrscheinlichkeit p_f. Für den Grenzzustand der Gebrauchstauglichkeit und in Abhängigkeit von erforderlichem Aufwand zur Risikominimierung sind in EN 1990:2002 [12] und ISO 2394:1998 [13] für den Mindestzuverlässigkeitsindex β Werte zwischen 0 und 1,5 (6,7 % $\leq p_f \leq$ 50 %) empfohlen worden. Der üblicherweise für Grenzzustände der Gebrauchstauglichkeit empfohlene Mindestzuverlässigkeitsindex in EN 1990:2002 [12] beträgt β = 1,5 (p_f = 6,7%). Das Diagramm in Abb.1 zeigt beispielhaft das Ergebnis einer Zuverlässigkeitsanalyse zur Prognose der Lebensdauer eines Bauteils (CEM I,

w/b = 0,45, d_c = 60 mm). Der anzustrebende Mindestzuverlässigkeitsindex von β = 1,5 wird nach lediglich 9 Jahren Exposition im Küstenbereich (unter Wasser, XS2) erreicht, was bestätigt, dass Portlandzementbetone für den Einsatz in Expositionen mit Chloridbeaufschlagung ohne zusätzliche Maßnahmen nicht geeignet sind. Die Eingabeparameter sind in Tab.1 dargestellt. Die Zuverlässigkeitsanalyse wurde mit der Software STRUREL [14] durchgeführt.

Das Bemessungsmodell für die Depassivierung des Betonstahls infolge der Chlorideinwirkung wurde in diesem Beitrag nur soweit dargestellt, um die späteren Ausführungen im Bereich Instandsetzung (Abschnitt 3 und 4) nachvollziehen zu können. Das Prinzip der probabilistischen Lebensdauerbemessung wurde ausführlich u. a. in fib bulletin 34 (2006) [3] und Gehlen (2000) [10] geschildert.

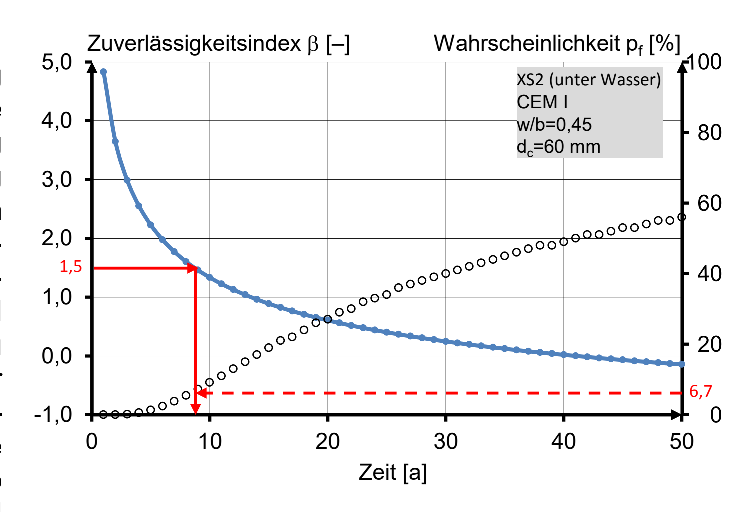


Abb.2: Zeitliche Entwicklung des Zuverlässigkeitsindexes und der Wahrscheinlichkeit der chloridinduzierten Depassivierung des Betonstahls eines Bauteils im Meerwasserbereich

Tab.1:
Eingabeparameter für die Zuverlässigkeitsanalyse in Abb.2

Parameter und Einheit	Verteilungstyp und Werte
$D_{RCM}(t_0)$ [$\cdot 10^{-12}$ m²/s]	ND (10,0 / 2,0)
t_0 [s]	Konstante 2.419.200 (28 d)
Altersexponent α [–]	βD (0,30 / 0,12 / 0 / 1)
T_{ref} [K]	Konstante 273
T_{real} [K]	ND (283 / 5)
b_e [K]	ND (4800 / 700)
d_c [mm]	ND (60 / 6)
$C_{S,0}$ [M.-%/b]	LND (3,0 / 1,4)
C_{Crit} [M.-%/b]	βD (0,60 / 0,15 / 0,2 / 2)

Dieses Modell kann auch für eine Bewertung der Dauerhaftigkeit bestehender Bauwerke und die Prognose ihrer Restnutzungsdauer eingesetzt werden, indem die aktuellen Materialeigenschaften und die tatsächlichen Einwirkungen statistisch erfasst und dem Modell eingegeben werden. Für eine Abschätzung der Restnutzungsdauer von Bauteilen nach einer Instandsetzung durch Betonteilersatz muss jedoch das Modell auf ein mehrschichtig aufgebautes System angepasst werden, sodass der Chloridtransport unter Berücksichtigung der verschiedenen Schichten mit unterschiedlichen Materialien berechnet werden kann. Falls die verbleibende Betonschicht Chloride enthält, ist ein möglicher Einfluss der Umverteilung der Restchloride auf die Restnutzungsdauer des Bauteils zu berücksichtigen.

3. Lebensdauerbemessung von instandgesetzten Betonbauteilen mit Vorhandensein von Restchloriden

3.1 Mathematische Formulierung des Chloridtransports in einem mehrschichtig aufgebauten System

Bei einer teilweisen Abtrag der Betondeckung und seinen Ersatz mit einem Instandsetzungsmaterial und falls der verbleibende Betonbauteil keine Restbelastung enthält, kann der Chloridtransport im Bauteil wie folgt mathematisch beschrieben werden:

$$C_{new}(x,t) = C_{S,0} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \gamma^n \cdot \left\{ erfc\frac{(2n+1)\cdot d_{c,new} + x}{2\sqrt{k_e \cdot D_{app,new}(t)\cdot t}} - \gamma \cdot erfc\frac{(2n+1)\cdot d_{c,new} - x}{2\sqrt{k_e \cdot D_{app,new}(t)\cdot t}} \right\} \quad (5)$$

$$C_{remain}(x,t) = \frac{2k\cdot C_{S,0}}{k+1} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \gamma^n \cdot erfc\frac{(2n+1)\cdot d_{c,new} + k\cdot x}{2\sqrt{k_e \cdot D_{app,new}(t)\cdot t}} \quad (6)$$

mit:

$$k = \sqrt{\frac{D_{app,new}(t)}{D_{app,remain}(t)}} \quad (7) \qquad \text{und} \qquad \gamma = \frac{1-k}{1+k} \quad (8)$$

Darin sind $D_{app,new}(t)$ und $D_{app,remain}(t)$ die scheinbaren Chloriddiffusionskoeffizienten des Instandsetzungsmaterials bzw. des verbleibenden Altbetons; $d_{c,new}$ ist die Dicke der neuen Instandsetzungsschicht. Die Chloridkonzentration in der Instandsetzungsschicht $C_{new}(x, t)$ wird mit Hilfe der Gleichung (5) beschrieben, die der Altbetonschicht $C_{remain}(x, t)$ mit Hilfe der Gleichung (6). Als Randbedingungen gelten eine konstante externe Oberflächenchloridkonzentration für die Instandsetzungsschicht ($C_{S,0}$ = konstant) und ein Konzentrationsgleichgewicht an der Schichtgrenze ($C_{new}(x=0, t) = C_{remain}(x=0, t)$).

Diese mathematische Formulierung basiert auf die von Carslaw & Jaeger (1959) [15] und Crank (1975) [16] entwickelte Diffusionsgleichung für „semi-finite composite media", welche an das Modell für Neubauten, d. h. 1-Schicht-System (Gl. (1)), angepasst wurde.

Ein eventueller Übergangswiderstand an der Kontaktfläche Instandsetzungsschicht / Altbetonschicht wird hier vernachlässigt. Der Übergangswiderstand kann aufgrund der Inkohärenz der Porenstruktur der beiden Materialien sowie durch einen großen Anteil an undurchlässigen Gesteinskörnungen in einer Schicht auftreten. In diesem Fall ist die Randbedingung des Konzentrationsgleichgewichts an der Schichtgrenze bei dem obigen Lösungsansatz nicht mehr erfüllt; die Modellierung des Chloridtransports erfolgt mit Hilfe von weiteren, ähnlichen mathematischen Gleichungen [16].

Für den Fall, dass die verbleibende Betonschicht Restbelastung aufweist, werden sich die Restchloride, wie in Abb.1 dargestellt, in den beiden Schichten umverteilen. Für eine mathematische Beschreibung der Umverteilung der Restchloride kann die Fehlerfunktion als Rechenansatz des zweiten Fick'schen Diffusionsgesetzes nicht angewendet werden, da die notwendige Randbedingung der konstante Konzentration an der Phasengrenze, $\partial C_s / \partial t = 0$, nicht mehr gilt. Das entsprechende Faltungsintegral, unter Annahme eines gleichen scheinbaren

Chloriddiffusionskoeffizienten D_{app} für die beiden Schichten sowie, dass das Restchloridprofil dem zweiten Ficksch'en Diffusionsgesetzt folgt, ist in Gleichung (9) dargestellt. Das Integral bietet keine Lösung in einer geschlossenen Form, d. h., das Integral kann nicht in einer endlichen Zahl von bekannten Funktionen ausgedrückt werden.

$$C(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D_{app} \cdot t}} \int_x^{\infty} e^{-\frac{(x-y)^2}{4D_{app} \cdot t}} \cdot C_{S,0} \cdot erfc(\frac{y}{\sqrt{4D_{app} \cdot t}})\, dy \qquad (9)$$

Das Intervall x bis ∞ zeigt dabei die Grenzen der bleibenden Betonschicht; $C_{S,0}$ ist der Restchloridgehalt an der Grenzschicht. Der Chloridtrasport im Bauteil kann für diesen Fall nicht allgemeingültig mathematisch modelliert werden.

3.2 Hypothetischer Ansatz

Eine der wichtigsten Voraussetzungen für eine Lebensdauerprognose ist das Vorhandensein von mathematischen Modellen zur Beschreibung der betreffenden Transport- und / oder Schädigungsmechanismen (siehe Abschnitt 2). Wie im vorherigen Abschnitt aufgeführt, fehlt die mathematische Formulierung des Chloridtrasports in instandgesetzten Bauteilen, die Restbelastung aufweisen. Dennoch wird im Folgenden ein vereinfachter Ansatz zur Abschätzung der Restnutzungsdauer nach Instandsetzung von noch chloridbelastet verbliebenem Altbeton vorgestellt.

Als mathematisches Modell wird der Rechenansatz von Carslaw et al. (Gl. (5) und (6)) verwendet. Der Gehalt an Restchloriden an der Betonstahloberfläche C_r wird ermittelt / festgelegt. Als Grenzzustand wird das Erreichen des Chloridgehalts, durch Eindringen von äußeren Chloriden, an der Betonstahloberfläche in Höhe von Differenzen zwischen der kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehalts C_{crit} und der ermittelten Restchloridgehalt definiert (C_{crit} - C_r). Der Gradient des Restchloridprofils sowie seine Umverteilung bleiben unberücksichtigt. Abb.3 veranschaulicht die beschriebe Vorgehensweise.

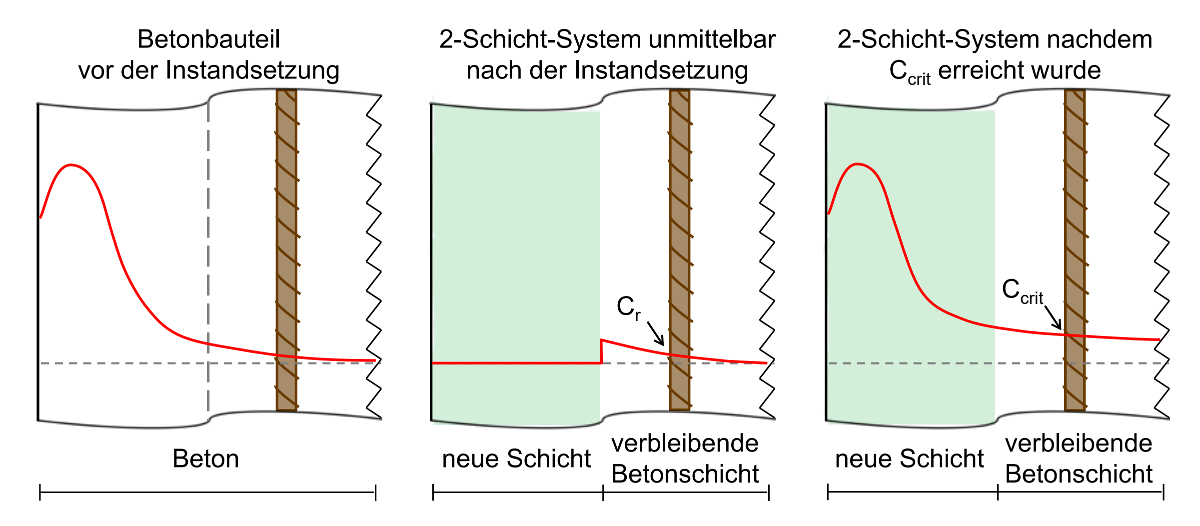


Abb.3: Schematische Darstellung der Chloridprofile eines Bauteils vor und nach der Instandsetzung

Die Grenzzustandsgleichung für die Zuverlässigkeitsanalyse ist analog zum 1-Schicht-System (Gl. (4)) wie folgt:

$$g(X,t) = (C_{crit} - C_r) - C(d_{c,new} + d_{c,remain}, t) \quad (10)$$

Darin sind $d_{c,new}$ und $d_{c,remain}$ die Dicke der neuen Instandsetzungsschicht bzw. die Dicke des Altbetons zwischen der Betonstahloberfläche und der Instandsetzungsschicht.

Mit diesem Ansatz wurden Zuverlässigkeitsanalysen für einen exemplarischen 2-Schicht-System bestehend aus einer 25 mm-dicken Instandsetzungsschicht aus einem CEM III/A-Beton und einer 35 mm-dicken Altbetonschicht aus einem CEM I-Beton durchgeführt (derselbe Bemessungsfall wie in Abb.1, d. h. nach 20 Jahren wurde 25 mm der Betondeckung entfernt und mit der Instandsetzungsschicht ersetzt). Der Restchloridgehalt an der Betonstahloberfläche C_r ist in Abb.5 dargestellt. Abb.4 zeigt die Ergebnisse der Zuverlässigkeitsanalyse. Der Gehalt an Restchloriden an der Betonstahloberfläche beträgt 0,29 M.-%/b. Für den kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehalt wurde analog zum 1-Schicht-System eine Beta-Verteilung mit einem Mittelwert von 0,60 M.-%/b angenommen (siehe Abschnitt 2, Tab.1). Zum Vergleich wurde auch den Fall betrachtet, dass die verbleibende Betonschicht keine Restchloride aufweist (C_r = 0). Ein angestrebter Zuverlässigkeitsindex von β = 1,5 wird nach 14 (C_r = 0,29) bzw. 23 Jahren (C_r = 0) erreicht.

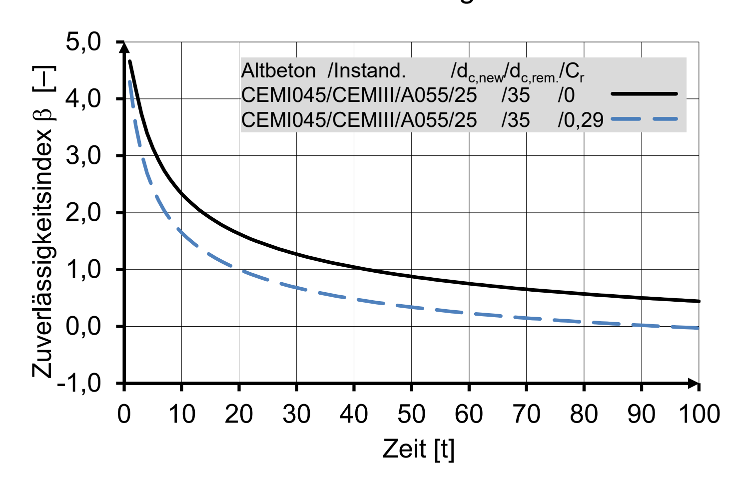


Abb.4: Exemplarische Lebensdauerprognose nach der Instandsetzung mit dem vorgestellten vereinfachten Ansatz

Im nächsten Abschnitt wird demonstriert, inwieweit die Vernachlässigung der Umverteilung des Gradienten der Restchloride die Lebensdauerprognose nach dem vorgestellten Ansatz beeinflusst.

3.3 Berücksichtigung der Chloridumverteilung bei der Zuverlässigkeitsanalyse

Im Abschnitt 3.1 wurde ein Faltungsintegral zur mathematischen Beschreibung der zeitlichen Umverteilung des Gradienten der Restchloride vorgestellt (Gl. (9)), welche nur dann gilt, wenn die beiden Instandsetzungs- und verbleibende Betonschicht dasselbe Material aufweisen ($D_{app,new}$ = $D_{app,remain}$). Dieses Integral hat jedoch keine exakte Lösung in geschlossener Form. Eine geschlossene Lösung kann z. B. durch Riemann-Integral approximiert werden.

Im Folgenden werden drei Fallbeispiele betrachtet, bei denen die Restnutzungsdauer nach der Instandsetzung zum einen mit dem vereinfachten Ansatz (Abschnitt 3.2) und zum Vergleich unter Berücksichtigung der Umverteilung der Restchloride berechnet wird. In Abb.5 sind die jeweilige Restchlorid-Profile und die verwendeten Materialien

dargestellt. Alle Bemessungsfälle wurden für eine einheitliche Einwirkung durchgeführt (Küstenbereich, unter Wasser, $C_{S,0}$ = 3,0 M.-%/b, T_{real} = 10 °C). Die anhand Riemann-Integral ermittelte Formulierung (mit Hilfe der Software Maxima [17]) zur Berechnung der zeit- und tiefenabhängigen Chloridkonzentration für den Bemessungsfall mit dem in Abb.5 dargestellten Restchloridprofil mit C_r = 0,18 (Kurve mit gestrichelter Linie) ist wie folgt ($D = D_{app}(t)$):

$$-\left(erf\left(\frac{x+107}{2\sqrt{D\cdot t}}\right)+5erf\left(\frac{x+97}{2\sqrt{D\cdot t}}\right)+15erf\left(\frac{x+87}{2\sqrt{D\cdot t}}\right)+24erf\left(\frac{x+77}{2\sqrt{D\cdot t}}\right)+125erf\left(\frac{x+67}{2\sqrt{D\cdot t}}\right)+ 240erf\left(\frac{x+57}{2\sqrt{D\cdot t}}\right)+450erf\left(\frac{x+47}{2\sqrt{D\cdot t}}\right)+710erf\left(\frac{x+37}{2\sqrt{D\cdot t}}\right)-1570erf\left(\frac{x+27}{2\sqrt{D\cdot t}}\right)-1570erf\left(\frac{x-27}{2\sqrt{D\cdot t}}\right)- 710erf\left(\frac{x-37}{2\sqrt{D\cdot t}}\right)+450erf\left(\frac{x-47}{2\sqrt{D\cdot t}}\right)+240erf\left(\frac{x-57}{2\sqrt{D\cdot t}}\right)+125erf\left(\frac{x-67}{2\sqrt{D\cdot t}}\right)+24erf\left(\frac{x-77}{2\sqrt{D\cdot t}}\right)+ 15erf\left(\frac{x-87}{2\sqrt{D\cdot t}}\right)+5erf\left(\frac{x-97}{2\sqrt{D\cdot t}}\right)+erf\left(\frac{x-107}{2\sqrt{D\cdot t}}\right)-2000C_{S,0}\cdot erf\left(\frac{x}{2\sqrt{D\cdot t}}\right)\right)/2000 \quad (11)$$

Aus den β-t-Verläufen in Abb.6 ist feststellbar, dass die jeweiligen Kurven nur im Anfangsbereich (d. h. in den ersten Jahren nach der Instandsetzung) nennenswert voneinander abweichen. Im weiteren Verlauf fallen die Kurven fast vollständig zusammen, was darauf hindeutet, dass der angenommene Ansatz verlässliche Ergebnisse liefert. Der wesentlich geringere anfängliche Zuverlässigkeitsindex beim genauen Verfahren (Berücksichtigung der Chloridumverteilung) ist aufgrund des anfänglich maßgebenden Abbaus des Gradienten der Restchloride, infolge dessen der Chloridkonzentration nahe der Betonstahloberfläche bereits vor einem nennenswerten Eindringen der externen Chloriden erhöht wird. Bei den Berechnungen wurde auf der sicheren Seite liegend der günstige Einfluss des Bauteilalters zum Zeitpunkt der Instandsetzungsmaßnahme auf den Chlorideindringwiderstand des verbleibenden Betons nicht berücksichtigt. Unter der Berücksichtigung dieser Annahme wird hier die oben beschriebene Unsicherheit in unmittelbarer Zeit nach der Instandsetzungsmaßnahme (hohe Zuverlässigkeitsindizes) als unbeachtlich angenommen.

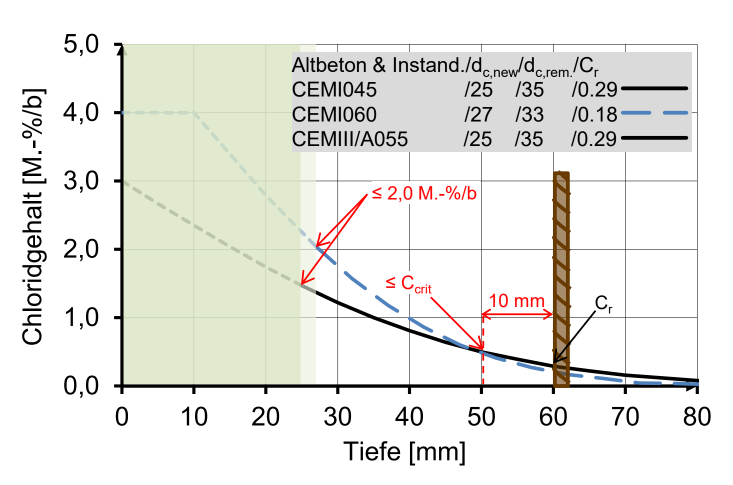


Abb.5: Restchloridprofile für die Berechnungen in Abb.6

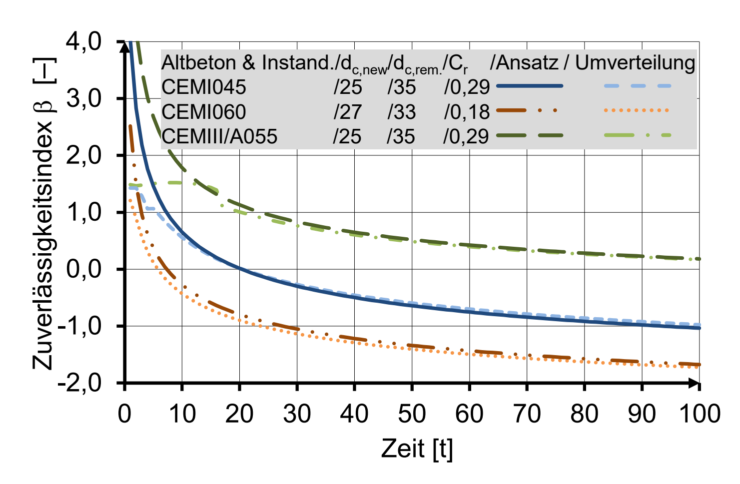


Abb.6: Lebensdauerprognose nach der Instandsetzung – Einfluss der Umverteilung der Restchloride

Im nächsten Abschnitt werden Ergebnisse der numerischen Untersuchungen zum diffusionsgesteuerten Chloridtransport in einem 2-Schicht-System dargestellt, welche für die Validierung des vorgestellten Ansatzes herangezogen werden.

3.4 Vergleichende numerische Untersuchungen

Das Eindringen und die Umverteilung von Chloridionen in einem 2-Schicht-System wurde mit Hilfe der Software COMSOL Multiphysics® [18] untersucht. Hierbei wurde der Chloridtransport nur als Diffusion betrachtet und mittels des Fick'schen Diffusionsgesetzes beschrieben. Die Mechanismen werden im Programm anhand Differentialgleichungen modelliert und mit Hilfe der Finite-Elemente-Methode (FEM) gelöst. Die im diesen Abschnitt durchgeführten Berechnungen sind deterministischer Art, d. h. $\beta = 0$.
Zunächst wurde die Plausibilität des analytischen Ansatzes zur Berücksichtigung der Umverteilung der Restchloride mit Hilfe von Riemann-Integral untersucht (Abschnitt 3.3, Abb.6).

In Abb.7 sind den zu den Ergebnissen in Abb.6 zugehörigen, mit Hilfe des Riemann-Integrals berechneten Chloridprofilen die Ergebnisse der FEM-Berechnungen gegenübergestellt. Als Zeitpunkt wurde für jedes Profil die in Abb.6 berechnete Lebensdauer beim Zuverlässigkeitsindex von $\beta = 0$ (d. h. deterministische Betrachtung) gewählt. Die Ergebnisse weisen eine vollkommene Übereinstimmung der analytischen mit den numerischen Berechnungen nach. Für den Fall mit dem Material CEMIII/A mit w/b=0,55 wurde das Chloridprofil nach 100 Jahren dargestellt, obwohl zu diesem Zeitpunkt der Zuverlässigkeitsindex noch größer als Null ist (siehe Abb.6). Aus Abb.7 ist auch erkennbar, dass C_{crit} zum Zeitpunkt von 100 Jahren die Betonstahloberfläche noch nicht erreicht hat.

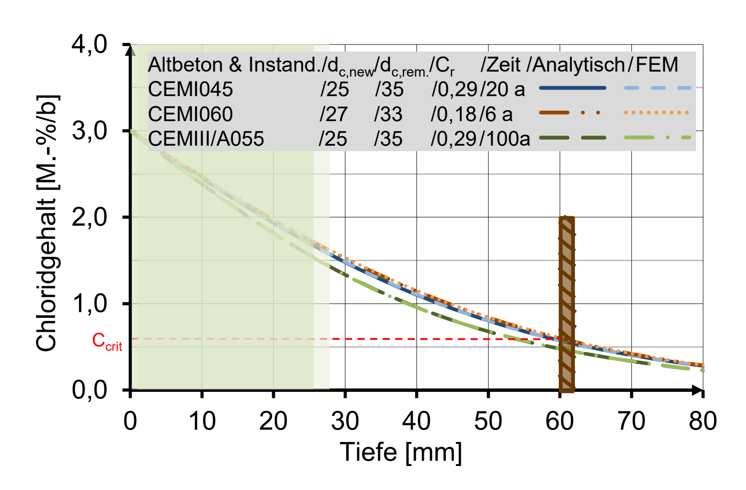


Abb.7: Chloridprofile in instandgesetzten Bauteilen – Vergleich des analytischen Ansatzes mit FEM

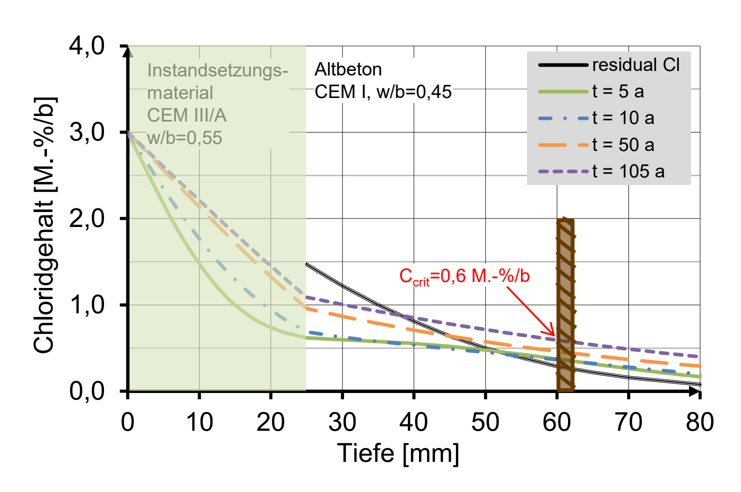


Abb.8: Zeitliche Entwicklung des Chloridprofils in einem instandgesetzten Bauteil – berechnet mit FEM

In Abb.8 wurde der im Abschnitt 3.2, Abb.4, mit dem vereinfachten Ansatz berechneten Bemessungsfall numerisch untersucht. Die Chloridprofile nach 5, 10, 50 und 105 Jahren nach der Instandsetzung wurden numerisch berechnet und dargestellt. Der kritische korrosionsauslöse-

nde Chloridgehalt, welcher bei den Zuverlässigkeitsanalysen zu C_{crit} = 0,60 M.-%/b angenommen wurde, wird zum Zeitpunkt von 105 Jahren an der Betonstahloberfläche erreicht. Dieser Zeitraum, welcher als der Lebensdauer des Bauteils nach der Instandsetzung angenommen wird, wird nach dem vereinfachten Ansatz mit 94 Jahren ermittelt (Abb.4, $\beta = 0$). Dieses Ergebnis weist eine sehr gute Übereinstimmung der Ergebnisse des vereinfachten Ansatzes mit denen der numerischen Berechnungen nach. Der Chloridtransport wird somit mit dem vorgestellten vereinfachten probabilistischen Ansatz ausreichend genug für eine zuverlässige Lebensdauer-prognose beschrieben.

3.5 Anwendungsgrenzen des Ansatzes

Bei dem vorgestellten Ansatz zur Abschätzung der Restnutzungsdauer von Bauteilen nach der Instandsetzung wird das Restchloridprofil nur durch den Betrag der Chloridkonzentration an der Betonstahloberfläche berücksichtigt. Der Gradient der Restchloride und seine Umverteilung findet dabei keine Berücksichtigung. Dies bedeutet, dass der Ansatz für Fälle, bei denen das Restchloridprofil die Tiefe der Betonstahloberfläche nicht erreicht, nicht anwendbar ist (vgl. Abb.9).

Eine Möglichkeit für die Abschätzung der Restnutzungsdauer nach der Instandsetzung für solche Fälle ist wie folgt. Unter Annahme einer geringen Restchloridkonzentration an der Betonstahloberfläche, z. B. C_r = 0,10 M.-%/b, ist die Restnutzungsdauer mit Hilfe des vorgestellten Ansatzes zu berechnen. Der Zeitraum, der benötigt wird, bis das Restchloridprofil an der Betonstahloberfläche eine Konzentration von 0,10 M.-%/b erreicht, ist auf der sicheren Seite liegend abzuschätzen und mit der zuvor ermittelten Restnutzungsdauer zu addieren.

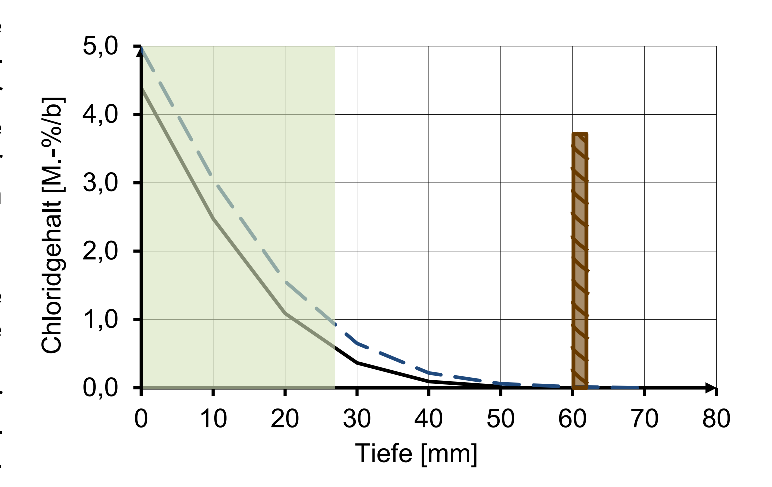


Abb.9: Exemplarische Bemessungsfälle; Restchloridprofile weisen keine Chloridkonzentration an der Betonstahl-oberfläche auf

4. Zusammenfassung und praktische Umsetzung

In diesem Beitrag wurde ein vereinfachter probabilistischer Ansatz zur Abschätzung der Restnutzungsdauer von Betonbauteilen nach einer Instandsetzungsmaßnahme vorgestellt. Bei der Instandsetzungsmaßnahme handelt es sich um den teil- oder vollständigen Ersatz der Betondeckung mit einem zementgebundenen Instand-setzungsmaterial. Dabei wurde insbesondere die Anwesenheit von Restbelastung in der verbleibenden Betonschicht betrachtet. Der vorgestellte Ansatz wurde mit Hilfe von analytischen Berechnungen sowie numerischen Untersuchungen validiert.

Die am häufigsten angewendeten Materialien für Instandsetzungsmaßnahmen bei chloridinduzierter Betonstahlkorrosion sind kunststoffmodifizierte zementgebundene

Systeme; PCC (Polymer modified Cement Concrete) und SPCC (Sprayed Polymer modified Cement Concrete). Die Leistungsfähigkeit dieser Materialien, welche ihre Zusammensetzungen in der Regel von den Herstellern nicht offen gelegt werden, sowie ihr Langzeitverhalten sind noch unerforscht. In Rahimi et al. (2014) [19] wurden anhand Ergebnisse laufender Untersuchungen an ausgewählten Instandsetzungsmaterialien die für eine performance-basierte Bewertung der Leistungsfähigkeit dieser Materialien benötigten Kennwerte ermittelt. Anhand dieser Kennwerte und mit Hilfe des in diesem Beitrag vorgestellten probabilistischen Ansatzes wurde die Restnutzungsdauer für einen exemplarischen Bemessungsfall ermittelt (Instandsetzungsmaterial PCC I aus [19], verbleibende Betonschicht und Restchloridprofil siehe Abb.5 und Abb.10, Einwirkung siehe Tab.1). Der berechnete β-t-Verlauf ist in Abb.10 dargestellt. Eine angestrebte Zuverlässigkeitsindex von $\beta = 1{,}5$ wird ca. 45 Jahre nach der Instandsetzung erreicht.

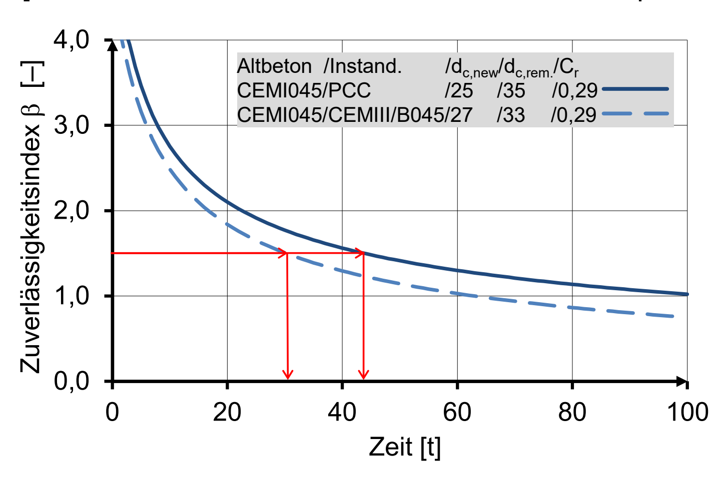


Abb.10: Restnutzungsdauer nach dem vorgestellten probabilistischen Ansatz für einen exemplarischen Fall mit diffusionsdichten Instandsetzungsmaterialien

Vergleichend ist in Abb.10 der β-t-Verlauf für denselben Bemessungsfall aber bei der Verwendung eines bekanntlich diffusionsdichten CEM III/B-Betons (w/b = 0,45) als Instandsetzungsmaterial dargestellt. In diesem Fall wird die Lebensdauer für $\beta = 1{,}5$ nach ca. 30 Jahren erreicht. Die verwendeten Materialkennwerte für die Analysen sind in Tab.2 dargestellt.

Tab.2:
Eingabeparameter der Instandsetzungsmaterialien für die Zuverlässigkeitsanalyse in Abb.10

Parameter und Einheit	Verteilungstyp und Werte	
	PCC	CEM III/B045
$D_{RCM}(t_0)$ [$\cdot 10^{-12}$ m²/s]	ND (2,3 / 0,46)	ND (1,9 / 0,38)
Altersexponent α [–]	βD (0,51 / 0,18 / 0 / 1)	βD (0,45 / 0,20 / 0 / 1)

Literatur

[1] Rahimi, A.; Gehlen, C.; Reschke, Th.; Westendarp, A.: Chloride transport in concrete structural elements after repair. Proceedings of the International fib symposium 2015 “Concrete – Innovation and Design”, 18.-20. May, Copenhagen, Denmark, 2015

[2] Rahimi, A.; Gehlen, C.; Reschke, Th.; Westendarp, A.: Approaches for Modelling the Residual Service Life of Marine Concrete Structures. International Journal of Corrosion 1/2014, http://www.hindawi.com/journals/ijc/2014/432472/abs/

[3] *fib* bulletin 34 (2006): Model Code for Service Life Design, prepared by *fib* Task Group 5.6

[4] *fib* MC (2010): Model Code for concrete structures.

[5] ISO 16204:2012: Durability – Service life design of concrete structures

[6] NT Build 443 (1995). Nordtest method: Concrete, hardened: accelerated chloride penetration

[7] CEN/TS 12390-11:2010: Testing hardened concrete – Part 11: Determination of the chloride resistance of concrete, unidirectional diffusion

[8] BAW-Merkblatt „Chlorideindringwiderstand von Beton“. Bundesanstalt für Wasserbau, 2012

[9] NT Build 492 (1999). Nordtest method: Concrete, Mortar and Cement-Based Repair Materials: Chloride Migration Coefficient from Non-Steady-State Migration Experiments

[10] Gehlen, C.: Probabilistische Lebensdauerbemessung von Stahlbetonbauwerken – Zuverlässigkeitsbetrachtungen zur wirksamen Vermeidung von Bewehrungskorrosion. DAfStb Heft 510, Berlin, Beuth, 2000

[11] Gehlen, C.; Rahimi, A.; Reschke, Th.; Westendarp, A.: Bewertung der Leistungsfähigkeit von Instandsetzungsmaterialien und der Lebensdauer von Instand Gesetzten Stahlbetonbauteilen unter Chlorideinwirkung – VI. In: Bergmeister, E.H.K.; Fingerloos, F.; Wörner, J.-D. (Hrsg.): BetonKalender 2015. WILEY-VCH Verlag GmbH, 2015, S. 287-313

[12] EN 1990:2002 – Eurocode 0. Bases of structural design. CEN, Brussels

[13] ISO 2394:1998 General principles on reliability of structures

[14] STRUREL – A structural reliability analysis program system by RCP GmbH (Reliability Consulting Programs), www.strurel.de

[15] Carslaw, H. S.; Jaeger, J. C.: Conduction of Heat in Solids, Clarendon Press, Oxford, UK, 1959

[16] Crank, J.: The Mathematics of Diffusion, Clarendon, Oxford,UK, 2nd edition, 1975

[17] Maxima – A Computer Algebra System. Energy Science and Technology Software Center. http://maxima.sourceforge.net

[18] COMSOL Multiphysics® – Multiphysics Modeling, Finite Element Analysis, and Engineering Simulation Software, www.comsol.com

[19] Rahimi, A.; Gehlen, C.; Reschke, Th.; Westendarp, A.: Efficiency of materials used for repair measures of concrete structures exposed to chlorides. 5th International Conference on Concrete Repair – Concrete Solutions, 01.-03. September 2014

Ansprechpartner:

Dipl.-Ing. Amir Rahimi amir.rahimi@baw.de
Bundesanstalt für Wasserbau
Kußmaulstraße 17

76187 Karlsruhe

Funk, A., Salah Uddin, K. M., Wetzel, A., Middendorf, B.

Carbonation of Portlandite in Low Humidity Environments

1. Introduction

Carbonation is an effect widely experienced in construction chemistry. However, the true chemical mechanisms behind carbonation are not elucidated completely yet. Despite many studies on the kinetics of carbonation, i.e. [1–5] there is a lack of atomistic studies to unravel the reaction paths. Compared to experimental works on this subject the number of atomic-scale simulations is rather low. Of importance are the studies of Allen *et al.*, which yielded thermodynamic stabilities (equal to surface free energies) of the surfaces of calcium oxide covered with water, carbon dioxide, or a mixture of both, as well as with hydroxylated calcium oxide surfaces [6, 7]. Due to the limitations of the Born model, no reaction pathways could be computed this way, as the model is only valid for matter in equilibrium.
Computational studies using density functional theory (DFT) to this problem allowed to study reaction paths by application of nudged elastic band methods. Within this contribution, the authors will present some new results from simulations.
In addition to the computational studies, experiments will be presented showing how carbonation takes place in low humidity environments of 40 % relative humidity at room temperature. Unlike in studies known to the literature, the authors will also investigate the carbonation at different surface sites and compare these findings with their simulations.

2. Experimental program

2.1. Carbonation reactor

For laboratory experiments the authors used a carbonation reactor, which had been constructed in their department. The plexiglass casing (cf. fig. 2b) has a volume of 14 l and can be closed to prevent any exchange of gas with the air. This allows for a control of the atmospheric composition inside the reactor and gives a well-defined carbonation environment. Samples can be placed on a grid (cf. fig. 2, no. 8), under which a fan ensures a uniform distribution of carbon dioxide in the reactor's atmosphere. Dry air and carbon dioxide are supplied through tubes. Mass flow controllers (cf. fig. 2, no. 1-3) ensure a well-defined mixture the gaseous components. The first mass flow controller (cf. fig. 2, no. 1) is calibrated for carbon dioxide flow. One carbon dioxide sensor (AlphaSense NDIR-sensor Pyro-IRC-A1) is at the junction of the tube containing the CO_2 into the reactor and controls the amount of CO_2 streaming into the reactor by direct coupling with the respective mass flow controller. A second carbon dioxide sensor o the same type (cf. fig. 2. No. 7) checks the gas leaving the reactor for its CO_2 content. This enables the user to compute the CO_2 uptake of the sample. The remaining two mass flow controllers (cf. fig. 2, no. 2-3) are calibrated for synthetic air. One of both controllers directly forwards the air into the reactor through a tube, the other one passes the air into a gas-washing bottle filled with distilled water (cf. fig. 2, no. 5). By sending the air through a frit into the water maximum saturation with water vapour is ensured. The amount of air being sent through this mass flow controller depends on the desired relative humidity for the reaction. Both air tubes are united

before the air enters the reactor. At the junction of the air tubes and the reactor, a sensor (Vaisala HMP110) detects the relative humidity. This sensor controls the amount of synthetic air running through the gas-washing bottle. This entire setup yields well-defined carbon dioxide concentrations with well-defined humidity for the reaction.

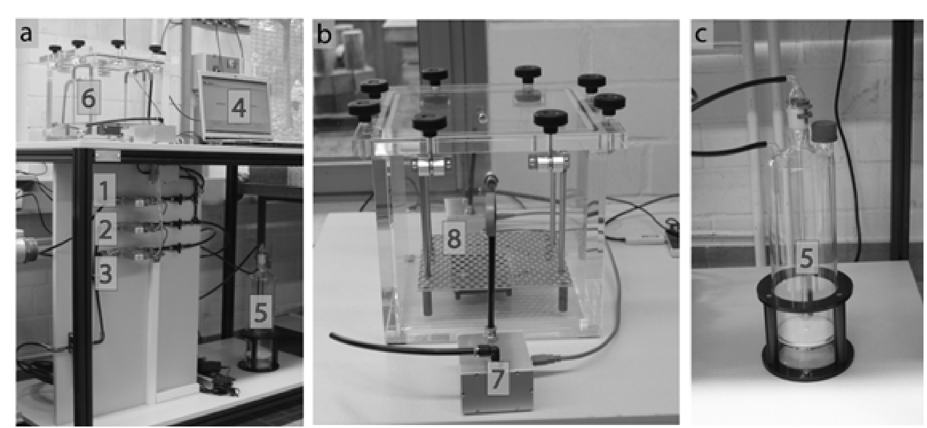


Fig. 1: The CO_2 reactor. a) general overview of the entire setup, b) plexiglass box, c) gas-washing bottle. 1-3: Mass flow controllers, 4: computer controlling the reactor, 5: gas-washing bottle, 6: reactor casing, 7: CO_2 sensor for gas leaving the reactor, 8: sample holder

For a better control of the environment, especially when larger samples are to be investigated, this setup was changed slightly. The authors have added a carbon dioxide as well as a relative humidity sensor at the exhaust of the apparatus (cf. sketch of the reactor, fig. 3). This allows to not only regulate the relative humidity of the gas mixture entering the apparatus, it also makes it possible to control the experimental conditions if the samples release or absorb larger amounts of water or carbon dioxide. Without these additional sensors it would neither be possible to detect this nor to change the gas mixture accordingly to maintain the desired environment inside the reactor. As such, this reactor allows for optimal control of the conditions under which carbonation shall be studied.

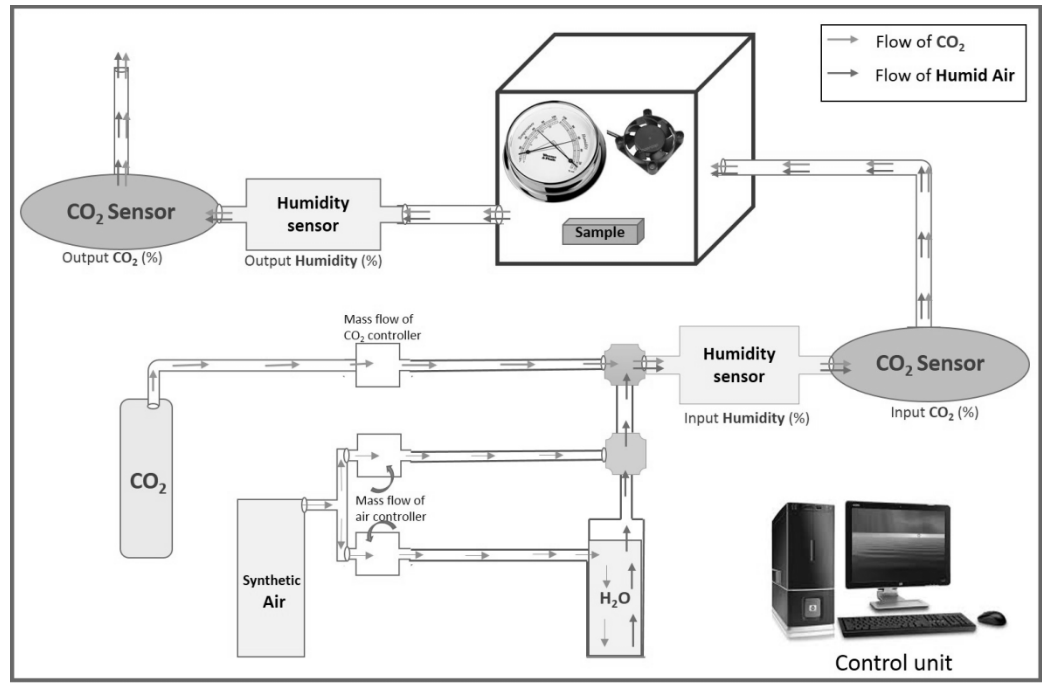


Fig. 2: Sketch of the CO_2 reactor. This setup allows optimal control of the reactive environment.

Carbonation experiments were executed with 40% relative humidity and 30% CO_2. Both, $Ca(OH)_2$ powder and portlandite single crystals were used for this. The powder was supplied by Merck and was of analytical grade of purity, with a carbonate content of 0.64% as verified by quantitative Rietveld analysis. The single crystals were grown as described in Lit. [5]. The mineral-phases were obtained by XRD (Bruker D4 Endeavor, 40kV, 30 mA, Cu Kα) and quantified by Rietveld refinements. Scanning electron measurements on single crystals were conducted with a FEI Quanta 250 FEG for the in low vacuum to avoid charging of the not conductive samples.

2.2. Computational setup

As reactants both, a single CO_2 molecule and a cluster of a CO_2 molecule with four water molecules were used. This allows to study the effect of water and it also contains the minimum amount of water to allow the formation of carbonic acid [8]. The manifold of surfaces of a portlandite crystal (cf. fig. 3) can be divided into two kinds, the basal surfaces in (001) direction, and the prism surfaces, which are perpendicular to the basal surfaces. All basal surfaces (top and down) terminate with a hydroxide layer and are chemically identical. All prism surfaces have both, hydroxide and calcium exposed to the environment, and are of chemically identical with respect to each other as well. This allows to pick one basal surface and one prism surface to study the chemistry of their respective kind of surfaces. The model surfaces were chosen so that 4 x 4 surface groups (hydroxide in the case of basal surfaces and $Ca(OH)_2$ in the case of prism surfaces) were exposed to the environment. Periodic boundary conditions were applied in the surface dimensions and a sufficiently large cavity was added in the direction normal to the surface under consideration.

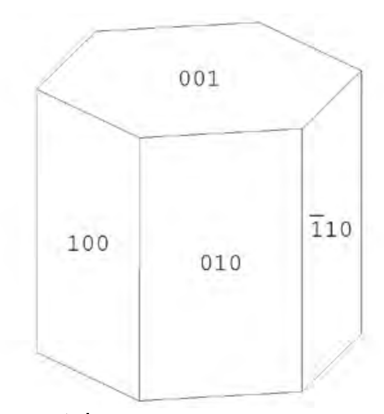


Fig. 3: Surfaces of a portlandite crystal.

To avoid structures prejudiced from parameterization, density functional theory (DFT) was applied. Minima on the potential-energy surface, i.e. reactants, intermediates and products, have been obtained by full optimization of the atomic geometry and transitions states and reaction paths were elucidated with nudged elastic band (NEB) computations. A detailed description of the computational setup has been given elsewhere [9, 10].

3. Results and discussion

The DFT studies showed differences between both surfaces, and how these can be understood as results of a more favorable arrangement of hydrogen bonds. With this explanation in mind it is also clear that water will add to the reactivity in the surface. As already four water molecules per CO_2 molecule are sufficient, which corresponds to approximately 7.5% relative humidity with atmospheric amounts of CO_2. In this regime, a surface reaction occurs and no dissolution of ions is necessary, but it should be noticed that at least hydroxide is in a state of lesser bonding to the crystal if the (100) surface is considered with water. The four water molecules adsorb on the surface in both cases, acting as an effective monolayer model for carbon dioxide transfer. Further information on the reaction mechanisms is given in recent publications [9, 10].

As the majority of studies on calcium hydroxide carbonation are with relative humidity above 50%, the authors decided to study what happens at lower humidity and to find out when the regime changes from reactions in solution to surface reactions. A relative humidity of 40% was applied for the initial testing of the modified carbonation reactor. Lower humidity is possible, but the conversion of calcium hydroxide to calcium carbonate will take more time if lower humidity is applied. At the time of paper submission, only the initial tests were finished. Runs with lower humidity are currently under investigation. By a combined study of both, the amount of carbonate in the powder and the visibility of carbonate on the crystal further insight into the necessary amount of carbonate needed to create nuclei of at least some 100 nm has been achieved.

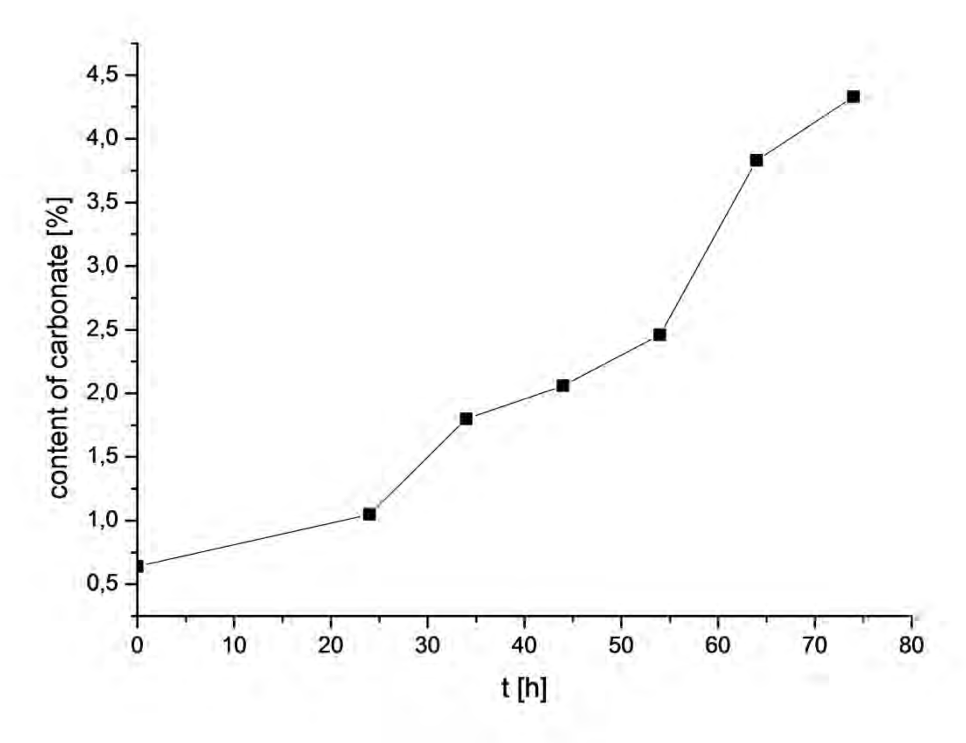


Fig. 4: Content of carbonate of calcium hydroxide powder as a function of time derived by XRD (Rietveld refinement). As this is from initial test runs only single measurements were conducted,

hence no error bars are available. Future studies will yield information on the error, as well as on very low humidity (10%-20%) carbonation.
The powder shows a continuous increase in carbonation (cf. fig. 4). In an initial period of 34 h carbonation increases exponentially, then the rate flattens before a second period of exponential growth starts after 44 h, which flattens at 64 h again. A possible explanation for this behavior is that initially the reaction is driven by the chemical kinetics, which can be expected to be of first order. This yields an exponential growth. The water forming during carbonation covers the surface in a thin layer, which establishes a diffusion-controlled regime. As the water layer grows in thickness, diffusion takes longer. As the CO_2 concentration is very high (30%) the relative humidity (with respect to air) in the environment (40%) is mostly consumed to form clusters of CO_2 and water. These are rather stable and are formed during the mixing of the gases. This prevents a competition between water adsorption on the crystal and CO_2-water cluster formation. Until the water layer reaches a certain thickness, approximately 4-7 monolayers, diffusion slows down the rate of reaction. This period ends when the critical thickness of the water layer exists and ions get dissolved into the water layer. This starts the next exponential growth, where reactions occur in solution. Because the layer is still thin, now these reactions in solution start under chemical control. As this still adds water via the total reaction

(1) $Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$

the water layer continues to grow and a second regime of diffusional control starts after approximately 64 hours.

The formation of carbonates can be observed in the SEM as well. Here the sample after 54 h of carbonation showed the first indications of changes in the surface, which are presented in figs. 5 and 6. In fig. 5 some crystallites can be seen that formed on a flat (100) prism surface. Also, bubble structures are seen at the defect kinks. These bubbles are also believed to be carbonate according to EDX mapping data.

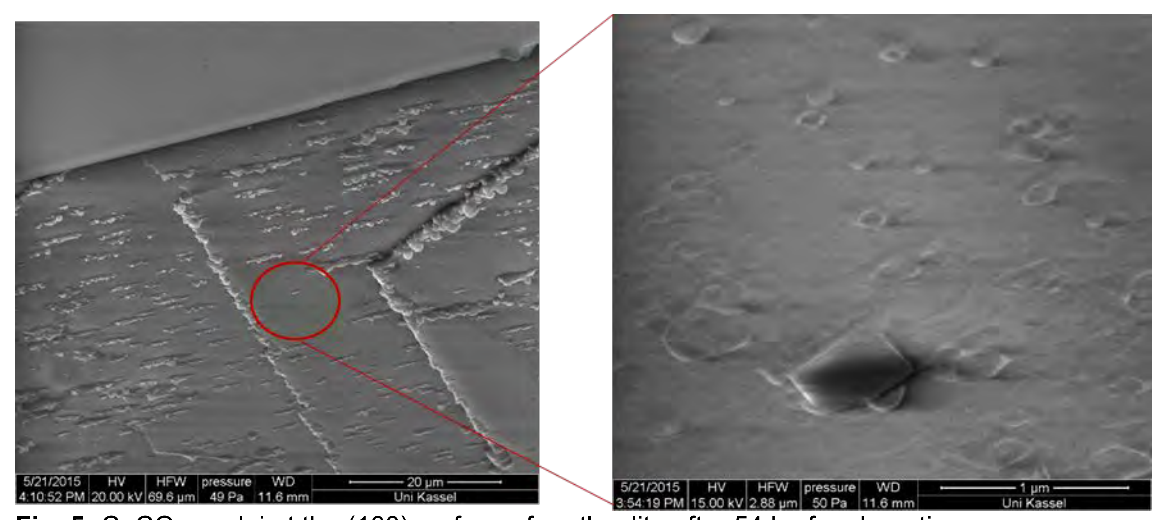


Fig. 5: $CaCO_3$ nuclei at the (100) surface of portlandite after 54 h of carbonation.

In fig. 6 the small bubbles are further studied. Also, cracks can be seen in the surface which can be a result of mechanical stress from carbonation in the surface of portlandite. The related mechanism is probably the formation of carbonate in the surface, which creates water as a by-product. The local concentration of water gets so

high during reaction that the size of the water layer is insufficient to take it up. This results in the formation of nano- and microdroplets of water, which are sufficient to dissolve at least hydroxide ions. Inside these droplets carbonation occurs, too.

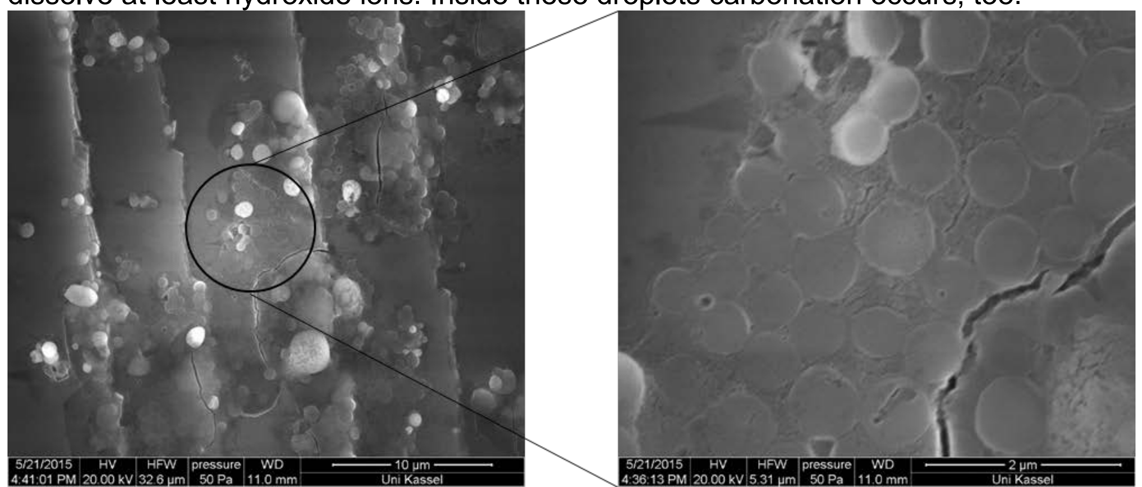


Fig. 6: Bubble structures and cracks observed after 54 h of carbonation at the (100) surface of portlandite.

4. Conclusions

The authors have studied the carbonation of calcium hydroxide under low relative humidity (40%) conditions. A carbonation reactor optimized for these investigations was used for the experiments, which were supported by DFT computations.

Two cycles of a change of regime from chemical control to diffusional control of carbonation were observed within the first 74 h of carbonation. This behavior was explained by the DFT computations for very low humidity, which allowed the conclusion that the first cycle of chemical and diffusional control belongs to reactions in the surface, whereas the second cycle belongs to reactions in solution. Thus, the end of the first regime of diffusional control marks a transition from a surface reaction to a reaction in solution.

These results show that, even in environments with low humidity, carbonation can occur as a surface reaction and finally become a reaction in solution. This may also lead to new applications of carbonation for the design of structural materials.

5. References

[1] Shih S, Ho C, Song Y et al. (1999) Kinetics of the Reaction of $Ca(OH)_2$ with CO_2 at Low Temperature. Ind. Eng. Chem. Res. 38(4): 1316–1322.
[2] van Balen K (2005) Carbonation reaction of lime, kinetics at ambient temperature. Cement and Concrete Research 35(4): 647–657.
[3] Beruto DT, Botter R (2000) Liquid-like H_2O adsorption layers to catalyze the $Ca(OH)_2/CO_2$ solid–gas reaction and to form a non-protective solid product layer at 20°C. Journal of the European Ceramic Society 20(4): 497–503.
[4] Moorehead DR (1986) Cementation by the carbonation of hydrated lime. Cement and Concrete Research 16(5): 700–708.

[5] Ruiz-Agudo E, Kudłacz K, Putnis CV et al. (2013) Dissolution and carbonation of Portlandite [Ca(OH)$_2$] single crystals. Environ. Sci. Technol. 47(19): 11342–11349.
[6] Allen JP, Marmier A, Parker SC (2012) Atomistic Simulation of Surface Selectivity on Carbonate Formation at Calcium and Magnesium Oxide Surfaces. J. Phys. Chem. C 116(24): 13240–13251.
[7] Allen JP, Parker SC, Price DW (2009) Atomistic Simulation of the Surface Carbonation of Calcium and Magnesium Oxide Surfaces. J. Phys. Chem. C 113(19): 8320–8328.
[8] Nguyen MT, Matus MH, Jackson VE et al. (2008) Mechanism of the Hydration of Carbon Dioxide: Direct Participation of H_2O versus Microsolvation. J. Phys. Chem. A 112(41): 10386–10398.
[9] Funk A, Trettin R (2013) DFT Study on the Effect of Water on the Carbonation of Portlandite. Ind. Eng. Chem. Res. 52(5): 2168–2173.
[10] Funk A, Trettin R (2015) Atomistic Study of the Mechanism of Carbonation. In: Sobolev K, Shah SP (eds) Nanotechnology in Construction. Springer International Publishing, Cham, pp 293–299

Corresponding Author:

Dr. rer. nat. Andreas Funk MBA
Universität Kassel
Fachgebiet Werkstoffe des Bauwesens
und Bauchemie
Mönchebergstr. 7

34125 Kassel

andreas.funk@uni-kassel.de

Robert Schulte Holthausen, Sabrina Otto, Swantje Thiele, Felix Eiwen, Reinhard Conradt, Michael Raupach, Oliver Weichold

Flammgespritzte Schutzschichten aus Glas für Beton – Erste Untersuchungsergebnisse

1. Einleitung

Im Rahmen eines DFG-geförderten Forschungsprojektes am Institut für Bauforschung der RWTH Aachen University wird eine neue Applikationstechnik für nahtlose Glasschichten zum Schutz von Betonoberflächen erforscht. Im Rahmen dieser Veröffentlichung werden erste Ergebnisse der Untersuchungen vorgestellt.
Der Schutz von Betonoberflächen vor schädlichen Einflüssen stellt einen wesentlichen Aspekt der Erhaltung von Bauwerken dar. Im Falle von Abwasserbauwerken aus Beton können insbesondere stark saure Abwässer unterhalb eines pH-Wertes von 3,5, wie sie in besonderen Fällen bei industriellen Abwässern sowie aufgrund der anaeroben biologischen Umwandlung von Sulfatverbindungen entstehen können, Betonbauwerke maßgeblich schädigen [1]. Zum Schutz solcher Abwasserbauwerke werden verschiedene Beschichtungs- und Auskleidungssysteme auf Basis von Polymeren, wie auch auf Basis von zementösen oder alkalisilikatischen Mörteln verwendet. Mörtel aus mit Gesteinskörnung gefüllten Epoxidharzen oder Polyestern, sogenannter Polymerbeton, weist eine gute Dauerhaftigkeit auf, ist jedoch applikationsbedingt nur im Neubau von Rohren sowie für die Ausbesserung von Fehlstellen zu verwenden. Eine Möglichkeit der Applikation größerer Flächen Polymerbetons mittels eines neu entwickelten Trockenspritzverfahrens wurde kürzlich am Institut für Bauforschung im Rahmen eines Forschungsvorhabens in Kooperation mit einem mittelständischen Unternehmen entwickelt und vorgestellt [2]. Hierbei können begehbare Abwasserkanäle nach erfolgter Untergrundbehandlung und Reprofilierung mittels einer etwa 20 mm dicken Schicht des gespritzten Polymermörtels geschützt werden. Erste Versuche unter Realbedingungen werden momentan durchgeführt.
Auch silikatische Gläser werden aufgrund ihrer vergleichsweise hohen Beständigkeit bei der Instandsetzung von Abwasserbauwerken genutzt. Hierbei werden vorgeformte Glaselemente als mehrere Millimeter dicke (Betoglass) wie auch als biegsame, nur einige hundertstel Millimeter dünne (Borosilikatglas) Auskleidung mit der Betonoberfläche verklebt [3]. Laboruntersuchungen und Realanwendungen haben gezeigt, dass derartige Glassysteme, soweit hohlstellenfrei appliziert, eine hervorragende Dauerhaftigkeit aufweisen. Die Systeme erreichten Haftzugfestigkeiten von 0,53 N/mm² für das Betoglas sowie über 2,5 N/mm² für das Dünnglassystem. Die ersten Anwendungen haben jedoch auch gezeigt, dass die Applikation der Glasscheiben vergleichsweise aufwendig ist.
Ziel des aktuellen Forschungsvorhabens ist es, eine neue Technik zur Applikation von nahtlosen Glasschichten zu entwickeln und hiermit Betonoberflächen unter Ausnutzung der hohen Beständigkeit von Glas zu schützen. Aufgrund der hohen Beständigkeit werden Glaswaren seit jeher im Labor zur Aufbewahrung teils hochkorrosiver Medien verwendet. Auch sind die bei der Beurteilung der Beständigkeit von Glas relevanten Abtragsraten maßgeblich kleiner und stehen in keinem technischen Verhältnis zu vergleichbaren Untersuchungen an zementösen Mörtelsystemen (vgl. [4] und [5]). Dennoch stellt die Korrosion von Glas in alkalischen Medien ein zu beachtendes Problem in einigen technischen Anwendungen des Bauingenieurwesens dar. Bei der Textilfaserverstärkung von Beton machen die alkalischen Korrosionsprozesse zwischen Porenlösung und Glasfaseroberfläche sowohl die Verwendung von

alkalibeständigeren Glasfaserfilamenten (AR-Glas) als auch deren Schutz durch eine Tränkung, mittels z. B. Epoxidharz, notwendig um eine für Bauwerke akzeptable Dauerhaftigkeit erreichen zu können [6].
Eine besondere Herausforderung bei der Flammspritzapplikation von Glas auf Beton ist der Energieeintrag, der zu einer Schädigung des Betons führen kann. Die Eigenschaften von Beton unter Temperaturbelastung und die daraus resultierende mögliche Schädigung spielten sowohl für Hochtemperaturanwendungen als auch für die Untersuchung der Folgen von Brandereignissen eine wichtige Rolle. Bei der Erforschung stehen insbesondere Veränderungen der mechanischen Eigenschaften, der chemischen Zusammensetzung wie auch der Struktur im Vordergrund [7,8]. Die für die Schädigung von Beton besonders relevanten Temperaturbereiche sind [7]:

- die Entwässerung von in Kapillar- und Gelporen gebundenem Wasser und der dabei entstehende Sprengdruck bei Temperaturen bis 150 °C,
- die Zersetzung von Portlandit bei etwa 500 °C,
- die Dekarbonatisierung des Kalksteins im Temperaturbereich um 650 °C,
- die Umwandlung und Entwässerung der Calciumsilikathydratphasen (CSH) in einem Temperaturbereich bei etwa 700 °C.

Des Weiteren stellt die abrupte Änderung der Dichte des Quarzgesteins bei 573 °C (Quarzsprung) einen der wesentlichen Gründe für strukturelle Schädigung und Mikrorissbildung im Beton dar. Differenzen der Wärmeausdehnung zwischen Zementstein und Gesteinskörnungen können hier ebenfalls zu Gefügeschädigung führen. Die aus den Schädigungsmechanismen resultierende Verringerung der Druck- und Zugfestigkeit kann bei einer Erhitzung auf 600 °C im Bereich von 60 % bzw. über 90 % liegen [8] und wird maßgeblich von der Zuschlagsart des Betons – Quarz, Basalt, Silikat – beeinflusst.
Im Rahmen eines aktuell am Institut für Bauforschung (ibac) in Kooperation mit dem Institut für Gesteinshüttenkunde (GHI) (der RWTH Aachen University) durchgeführten Forschungsprojektes werden neue Möglichkeiten zur Applikation nahtloser Glasschichten auf Beton untersucht. Hierbei soll insbesondere das Verfahren des Flammspritzens zum Einsatz kommen und vonseiten des GHI optimiert werden. Eine besondere Herausforderung ist hierbei die Kontrolle des flammenbedingten Energieeintrags in den Beton sowie die daraus entstehende Schädigung, insbesondere in der Kontaktzone zwischen dem heiß applizierten Glas und der Betonoberfläche. Bereits in der Projektantragsphase konnten die Problematiken der thermischen Inkompatibilität von Beton und Glas während der Applikation sowie der sich teils stark unterscheidenden mechanischen Eigenschaften der Materialien identifiziert werden [9]. Hier konnten bereits erste Glasschichten auf Beton erfolgreich appliziert werden, die Haftzugfestigkeiten zwischen 0,3 und 0,7 N/mm² erreichten, sowie eine quasi flüssigkeitsdichte Oberfläche aufwiesen. Abbildung 1 zeigt Probekörper, die im Rahmen der Antragsphase zum aktellen Projekt hergestellt wurden. Die Applikation ist möglich, die erzeugten Glasschichten zeigen jedoch eine poröse Struktur. Des Weiteren wird der unterliegende Beton signifikant geschädigt.
Daher soll ein Haftvermittler entwickelt werden, der:

- einen kontinuierlichen Übergang der chemischen Zusammensetzung vom silikatischen Glas zum calciumsilikatischen Beton schafft,
- einen kontinuierlichen Übergang des Wärmedehnungskoeffizienten zwischen Glas und Beton gewährleistet,
- den Schichtaufbau der gespritzten Glasschichten auf dem Beton positiv beeinflusst und
- wenn möglich kurzzeitige Spitzentemperaturen während der Applikation abmindert.

Des Weiteren stellt die Betrachtung von Korrosionsprozessen in der Kontaktzone von Glas und Beton eine Herausforderung zukünftiger Arbeiten dar. Hierfür werden vom GHI angepasste, besonders beständige Glaszusammensetzungen entwickelt.

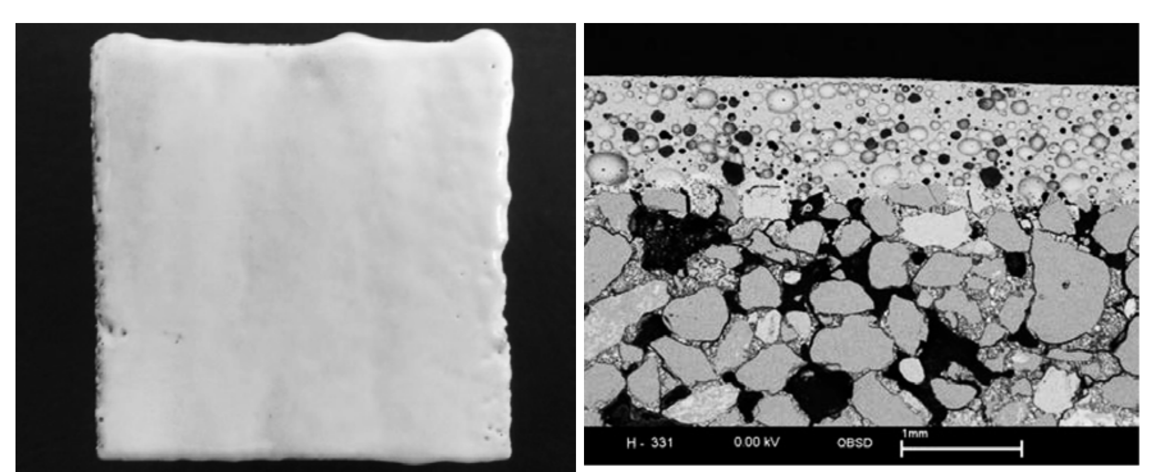


Abb. 1: Nahtlose schichten aus Glas, appliziert auf Beton im Rahmen der Vorversuche in der Antragsphase zum aktuellen Forschungsprojekt [9]

2. Versuchsdurchführung
2.1. Ausgangsmaterial

Im Rahmen des Projektes werden verschiedene, für Abwasserbauwerke relevante Betonzusammensetzungen mit Glaspulver mittels des Flammspritzverfahrens beschichtet und die resultierenden Glas/Beton-Verbundkörper zunächst auf für die Optimierung des Verfahrens wichtigen Eigenschaften untersucht.
Die betrachteten Untergrundbetone werden unter Verwendung quarzitischer Zuschläge mit einer Sieblinie A/B 8 und Portlandzement hergestellt. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Zusammensetzung der Betone sowie einige relevante Materialparameter. Nach Herstellung der Probekörperplatten mit den Abmessungen 20 x 20 x 6 cm³ werden diese drei Tage in der Schalung und mindestens weitere 25 Tage bei 23 °C und 65 % rel. Luftfeuchte gelagert. Zementreiche Oberflächenschichten werden abgeschliffen und die Oberfläche mit festen Partikeln gestrahlt. Vor der Applikation von Glasschichten werden die Probekörper bei 105 °C vorgetrocknet.
Die für die Herstellung der Glasschichten notwendigen Glaspulver werden durch Zerkleinerung von kommerziellem Floatglas und anschließende Aufbereitung gewonnen. Das Glas weist einen T_g von etwa 520 °C sowie eine für Floatglas typische Zusammensetzung auf (siehe Tabelle 2). Im Rahmen des Projektes wurden bereits eine Vielzahl verschiedener Korngrößenverteilungen mit mittleren Teilchendurchmessern (d_{50}) in Bereichen zwischen 14 und 26 µm auf ihre Spritzbarkeit untersucht. Die Zerkleinerung erfolgte mittels Backenbrecher, Planeten- und Scheibenschwingmühle, teils als Pulver unter anschließender Verwendung von Rieselhilfen, teils in wässriger Suspension mit angeschlossenem Sprühtrocknen.
Für die Entwicklung eines anorganischen Haftvermittlers zwischen Glas und Beton wurden gemahlene Glaspulver in wässrigen Lösungen mit organischen Bindern (Polyvinylalkohol und Stärke) suspendiert und vor der Flammspritzapplikation auf die Betonoberfläche aufgetragen. Des Weiteren wurden kommerzielle Wassergläser für die Verwendbarkeit als Primer getestet.

Tab. 1: Zusammensetzung und Materialeigenschaften der Untergrundbetone

Zusammensetzung/ Eigenschaft	Einheit	Beton C1	Beton C2
w/z-Wert	-	0,6	
Sieblinie	-	A/B8	
Zement	-	CEM I 32,5 R	CEM I 42,5 R
Gesteinkörnung	kg/m³	1854	1772
Wasser		180	182
Zementanteil		300	455
Mittlere Würfel-druckfestigkeit	N/mm²	36,0	63,3
Mittlere Rohdichte	kg/m³	2250	2290
Mittlere Haftzugfestigkeit	N/mm²	2,94	n.b.

Tab. 2: Zusammensetzung des aufgemahlenen Floatglases

Komponente	Anteil
	M.-%
SiO_2	71
NaO	14
CaO	9
MgO	4
Rest (Al_2O_3, SO_3, K_2O, Fe_2O_3)	2

2.2. Applikation mittels Flammspritzen

Die Applikation erfolgt mittels einer Flammspritzpistole SUPERJET-S-Eutalloy® System der Firma Castolin Eutectic unter Verwendung einer Mischgasflamme (Acetylen/Sauerstoff). Der hierbei eingesetzte Gasfluss wurde zwischen 8 und 24 l/min variiert. Die Versuche haben gezeigt, dass auf zuvor nicht vorgewärmten Beton gespritztes Glas sich kurz nach der Applikation wieder ablöst. Im Rahmen der bisherigen Versuche wurden die Betonproben vor der Applikation bei 50, 250 und 300 °C vorgetempert, um diesen Effekt zu vermeiden. Abbildung 2 zeigt die Applikation im händischen Flammspritzverfahren sowie die Ablösung der Glasschicht bei nicht vorgetempertem Beton.

2.3 Untersuchungsmethoden

Die Untersuchung der Verbundprobekörper erfolgt mittels verschiedener mechanischer, optischer und physikalischer Messmethoden.
Die Verbundkörper werden nach erfolgreicher Applikation fotografisch dokumentiert und mittels einer Bildanalysesoftware auf ihre Oberflächenporosität hin analysiert.
Die Haftung des Glases am Beton sowie die Oberflächenzugfestigkeit des Betons nach der Flammspritzapplikation wird mittels Haftzugprüfung in Anlehnung an DIN EN 1542 geprüft. Hierbei werden Stahlstempel mit einem Durchmesser zwischen 40 und 50 mm auf Ober- und Unterseite der Probekörper mittels eines hochviskosen zweikomponentigen Klebers aufgeklebt. Die Stempel werden während des Klebevorgangs mittels einer hierfür entwickelten Zentrier- und Haltehilfe fixiert, sodass ein einaxialer Zugversuch gewährleistet ist. Um die ermittelten Zugkräfte auf eine definierte Probeoberfläche beziehen zu können, wird nach Aufkleben der Stempel eine Nut in die Glasschichten rund um den Stempel mittels eines rotierenden Diamantbohrkopfes (Zahnarztbohrer) geschnitten. Das Bohren einer Nut mittels einer Bohrkrone mit 50 mm Nenndurchmesser oder anderer Schneidewerkzeuge sowie die Prüfung ohne Herstellen einer Nut rund um den Stempel wurde erprobt, hat sich jedoch nicht als zielführend herausgestellt.
Von ausgewählten Proben wurden Anschliffe hergestellt und mittels Auflichtmikroskopie untersucht. Hierfür wurden Teilproben mit einer Schnittoberfläche von

etwa 20 x 20 mm² unter Vakuum in Epoxidharz eingebettet und im Anschluss geschliffen und poliert.

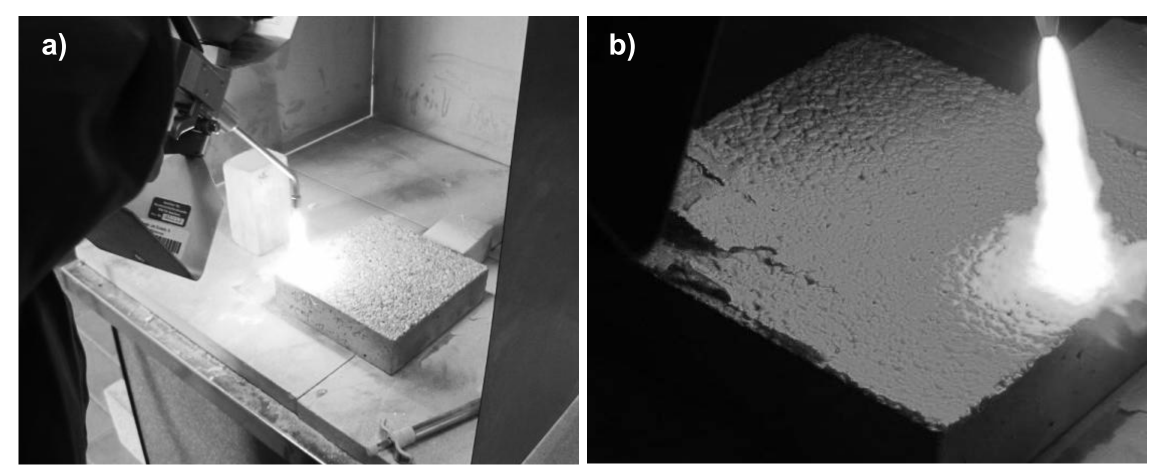


Abb. 2: Applikation von nahtlosen Glasschichten auf Beton a) Beginn der Applikation ; b) Während der Applikation, sofortige Wiederablösung der Glasschicht im linken Bereich

3. Ergebnisse und Diskussion

Unter Einhaltung gewisser Applikationsgrenzen lassen sich mittels des gewählten Verfahrens erfolgreich Glasschichten auf Beton applizieren. Der Abstand zwischen Flammspritzpistolspitze und Betonoberfläche sollte dabei zwischen 50 und 150 mm betragen. Der Spritzwinkel sollte möglichst senkrecht zur Betonoberfläche sein, um einen schnellen und gleichmäßigen Schichtauftrag zu gewährleisten. Bei der Fortbewegung der Pistole mit einer Geschwindigkeit von etwa 40 mm/s entsteht ein Glasstreifen mit einer Breite von etwa 5 mm und einer Dicke von etwa 1 mm. Im Rahmen der Applikation wurden verschiedene Spritzrichtungen und –muster erprobt. Die erreichten Oberflächenqualitäten liegen dabei subjektiv zwischen pulvrig-weiß bis hin zu glasig-milchig.
Während der Applikation zeigen sich teils umherspringende Quarzzuschläge, die auf eine thermische Erhitzung der Gesteinskörnung bis oberhalb des Quarzsprungs hindeuten. Des Weiteren zeigen die noch flüssigen Glasschichten ein Aufsteigen von Glasblasen, das in den erstarrten Glasschichten teils offene, durchgängige Poren hinterlässt. Mit hoher Wahrscheinlichkeit ist dieser Effekt auf eine Kombination aus bei der Zersetzung des Zementsteins freiwerdenden Gasen und thermischer Ausdehnung der Porenluft innerhalb des Betongefüges zurückzuführen.
Die Verwendung von Haftvermittlern auf Basis von in PVA oder Stärke gebundenen Glaspulvern zeigt keine verbesserten Applikationsergebnisse. Beide Binderarten verbrennen bei der Flammspritzapplikation des Glases rückstandslos, was einen dünnen, pulvrigen Glasfilm hinterlässt, der aufgrund der teils unterschiedlichen Schichtdicke des Haftvermittlers nicht gleichmäßig flächig aufgeschmolzen werden kann und bereichsweise die Haftung zwischen Glas und Beton verhindert.
Haftvermittler auf Basis von Wasserglas ermöglichen subjektiv einen verbesserten Schichtaufbau des gespritzten Glases. Das bei der Erhitzung des Wasserglases austretende Restwasser im Film führt jedoch zu einer subjektiv verstärkten Poren- und Bläschenbildung. Optische Analysen der Oberflächen ergaben hierbei für die mit Wasserglas behandelten Probekörper einen Porenanteil der Gesamtoberfläche von 4,0 % im Gegensatz zu 2,0 % bei nicht behandelten Proben. Die mittleren Porengrößen der mit Wasserglas behandelten Proben weisen eine minimal kleinere

Fläche von 0,14 mm² im Gegensatz zu 0,17 mm² auf. Die sich aus der Analyse ergebenden Streubreiten lassen es lediglich zu, diese Effekte als Trends zu interpretieren. Thermisch schützende Effekte durch den endothermen Verdampfungsprozess des im Wasserglas gebundenen Restwassers konnten auf Basis der bisherigen Untersuchungen nicht festgestellt werden.
Die Ermittlung der Haftzugfestigkeit ergab vergleichsweise geringe Werte im Bereich zwischen 0,10 und 0,30 N/mm². Die Proben zeigten teils adhäsives Versagen zwischen Glas und Beton, teils kohäsives Versagen in der oberflächennahen Betonschicht. In beiden Fällen zeigen sich kohäsiv gebrochene Quarzkörner an beiden Prüfoberflächen. Die bisher vergleichsweise schlechte Haftung der Glasschichten stellt sowohl für das hier gewählte Verfahren einen Grenzfall dar – derart geringe Haftzugfestigkeiten lassen sich mittels des gewählten Verfahrens nur bedingt differenzieren – und auch für die später geplante Anwendung für die Instandsetzung von Betonbauwerken sind derart geringe Haftzugfestigkeiten nicht ausreichend. Abbildung 3 zeigt typische Bruchbilder nach den Haftzugversuchen. Abbildung 4 zeigt Mikroskopaufnahmen anhand von Anschliffen. Hier zu sehen sind sowohl der Bruch eines Quarzkorns, direkt unterhalb der gespritzten Glasschicht wie auch eine starke Gefügestörung entlang eines Quarzkorns, das direkt unterhalb der Betonoberfläche liegt.

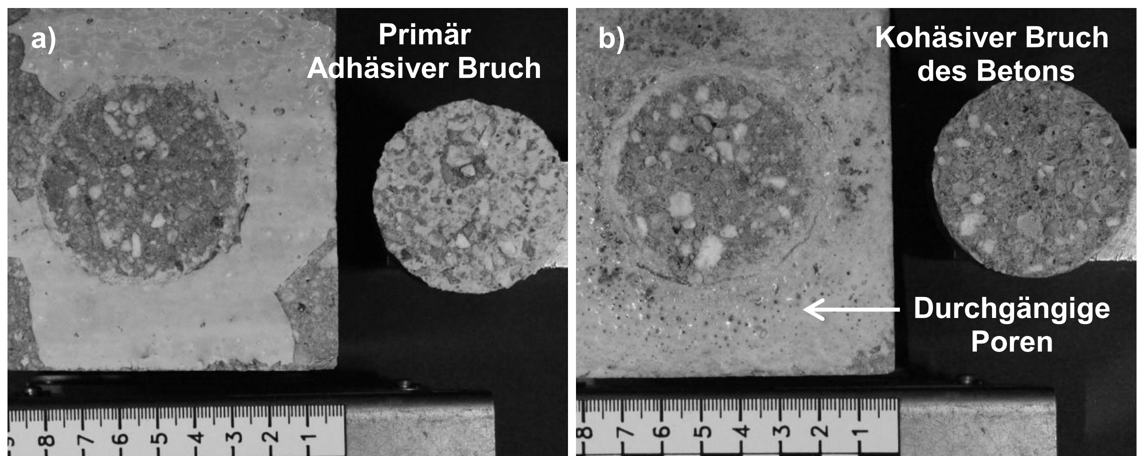


Abb. 3: Bruchbilder nach Haftzugversuch: a) Probe ohne Haftvermittler, primär adhäsives Versagen zwischen Glas und Beton bei β_{HZ} = 0,10 N/mm² ; b) Probe mit Wasserglas als Haftvermittler, kohäsives Versagen des oberflächennahen Betons bei β_{HZ} = 0,19 N/mm²

Die Ergebnisse der Haftzugfestigkeit und der mikroskopischen Untersuchungen legen nahe, dass die thermische Applikation mittels der verwendeten Flammspritzpistole sowie der gewählten Applikationsparameter zu einer teils starken Schädigung der Betonoberfläche führt. Des Weiteren zeigen die gespritzten Glasschichten eine nur geringe adhäsive Haftung am Betonsubstrat. Im Rahmen weiterer Arbeiten muss inbesondere die thermische Schädigung des Betons verringert werden.

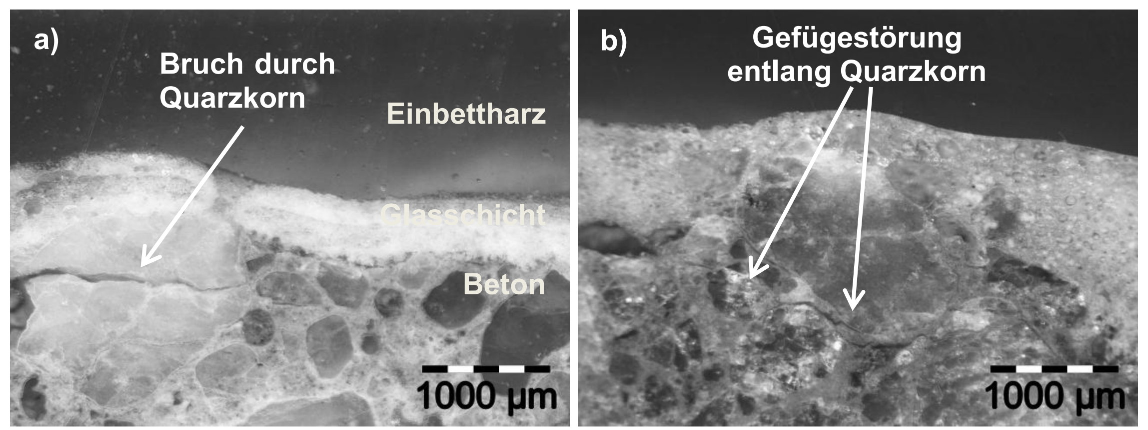


Abb. 4: Mikroskopaufnahmen der Anschliffe ; a) Bruch durch Quarzkorn ; b) Gefügestörung entlang von Quarzkorn

Um die Haftung des Glases am Beton zu verbessern und die Schädigung des Betonsubstrates auf ein Minium zu beschränken, werden aktuell verschiedene weitere Forschungsansätze erprobt:

- Es wurde bereits eine neue, der Anwendung besser angepasste, Flammspritzpistole erworben und in ersten Versuchen erprobt. Die subjektiven Eindrücke während der Applikation weisen auf eine maßgeblich verbesserte und für den Beton schonendere Einwirkung bei gleichzeitig qualitativ besseren Glasschichten hin.
- Durch Einbetonieren von mittelfeinen und gröberen Glaspartikeln (0,1 bis 1,0 mm) soll eine im Beton haftende, mit dem Glas verschmelzende Verankerung entstehen. Im Falle einer Bestandssanierung könnten solche Glaspartikel in eine zuvor applizierte Mörtelschicht auch an vertikalen Oberflächen eingestreut oder -geblasen werden.
- Untersuchungen, die eine zerstörungsfreie Ermittlung von Gefügeschädigungen des Betons mittels Kernspinresonanz ermöglichen sind Teil aktueller Arbeiten.
- Zerstörungsfreie Untersuchungen mittels impedanzspektroskopischer Verfahren könnten die zeitliche Veränderung der Struktur der Glasschichten aufgrund korrosiver, alkalischer Belastung erfassbar machen. Zur sinnvollen Durchführung der Messungen müssen zunächst dichtere, hochohmigere Beschichtungen hergestellt werden können.

4. Schlussfolgerung

Im Rahmen des DFG-geförderten Forschungsvorhabens wird ein gänzlich neuer Weg zum Schutz von Betonoberflächen vor aggressiven Medien begangen. Wie hierbei zu erwarten ist, ergeben sich im Rahmen des Projektes eine Reihe Herausforderungen. Bisher konnte die folgenden Erkenntnisse gewonnen werden:

- Die Applikation von dünnen Glasschichten ist mittels Flammspritzen möglich.
- Die Vorversuche im Rahmen des Forschungsantrags haben gezeigt, dass diese Schichten bei richtiger Herstellung flüssigkeitsdicht sein und eine ausreichende Haftung aufweisen können.
- Es mus weiter an der Anpassung des Flammspritzprozesses sowie der Entwicklung des Haftvermittlers gearbeitet werden, um reproduzierbar nahtlose, gut haftende Glasschichten auf Beton herstellen zu können.

Danksagung

Besonderer Dank gilt der DFG für die Förderung des Projektes.

Literatur

[1] Kampen, R. ; Bose, T. ; Klose, N.: Betonbauwerke in Abwasseranlagen. Planung, Bau, Instandhaltung. 5. Aufl. Düsseldorf : Verlag Bau + Technik, 2011

[2] Schulte Holthausen, R. ; Stahl, H. ; Raupach, M.: Spritzbarer, säurebeständiger Expoxidharzmörtel für die Instandsetzung von abwassertechnischen Anlagen, Restoration of Buildings and Monuments 20 (2014), Nr. 5, S. 299-310

[3] Orlowsky, J. ; Raupach, M.: Schutz und Instandsetzung mit Glassystemen : Aachen, Beiträge zum 49. Forschungskolloquium 2008, S. 139-147 ISBN 978-3-86130-634-4

[4] DIN 19573:2013, Mörtel für Neubau und Sanierung von Entwässerungssystemen außerhalb von Gebäuden

[5] DIN ISO 719:1989, Wasserbeständigkeit von Glasgrieß bei 98 °C – Prüfverfahren und Klasseneinteilung

[6] Orlwosky, J., Zur Dauerhaftigkeit von AR-Glasbewehrung in Textilbeton, Aachen, Dissertation

[7] Hinrichsmeier, K.: Strukturorientiert Analyse und Modellbeschreibung der thermischen Schädigung von Beton, Dissertation, Braunschweig

[8] Thienel, K.: Festigkeit und Verformung von Beton bei hoher Temperatur und biaxialer Beanspruchung - Versuche und Modellbildung, Dissertation, Braunschweig

[9] Zhang, Li: Exploring float glass powder as corrosion resistant glass coating applied to concrete by flame spraying, Dissertation 2014, Aachen

[10] Daniel L.Y. Kong a; Jay G. Sanjayan: Effect of elevated temperatures on geopolymer paste, mortar and concrete, Cement and Concrete Research, 2010, Volume 40, Issue 2, Page 334-339

Ansprechpartner

Dipl.-Ing. Robert Schulte Holthausen
schulte@ibac.rwth-aachen.de
Institut für Bauforschung der RWTH Aachen University
Schinkelstraße 3
D-52062 Aachen

Kämpfer, W., Rüegg, K., Ganassi, C.

Langzeitmonitoring an mineralischen Beschichtungen aus Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen im Trinkwasserbereich

1. Schädigungsmechanismen an mineralischen Beschichtungen

Betonangreifende Stoffe, die über Kapillartransport in die Randzone von mineralischen Beschichtungen diffundieren, können Schädigungen des Mörtelgefüges hervorrufen. Dabei werden Ausmaß und Fortschritt der Schädigung im Wesentlichen von der Art und der Konzentration des Angriffsmediums aber auch von internem Stofftransport, Dauer der Einwirkung sowie von Abrasion und Schutzschichtbildung bestimmt. Im Allgemeinen gelten Oberflächenschutzsysteme auf der Basis zementgebundener Beschichtungen als dauerhaft beständig gegenüber einer Vielzahl von chemischen Einwirkungen.

Bei bestimmten Anwendungen müssen mineralische Oberflächenschutzsysteme so bemessen und zusammengesetzt sein, dass sie einem temporären oder auch ständigen chemischen Angriff während der planmäßigen Nutzungsdauer standhalten. Für die Einwirkungsseite bei chemischem Angriff bestehen normative Vorgaben in DIN 4030-1 und DIN 1045-2, aus denen eine Einstufung hinsichtlich des Angriffsgrades in Abhängigkeit von Art und Konzentration der angreifenden Stoffe vorgenommen werden kann. Inwieweit sich diese allgemeinen normativen Regelungen jedoch auch auf andere ingenieurtechnische Anwendungsfälle übertragen lassen, ist immer im Einzelfall zu prüfen.

Bei der Anwendung von mineralischen Oberflächenschutzsystemen in bautechnischen Anlagen der Trinkwasserspeicherung wird davon ausgegangen, dass unter üblichen Instandhaltungsbedingungen eine normative Nutzungsdauer von mindestens 50 Jahren erreicht wird. Für Anwendungsbereiche mit erhöhten chemischen Belastungen können auch kürze Nutzungsdauern angesetzt werden. Grundsätzlich ist bei einer Schädigung in lösenden und treibenden Angriff zu unterscheiden. In Trinkwasserspeicheranlagen ist nahezu ausnahmslos das lösende Angriffsszenario relevant. Als typisches Anzeichen eines lösenden Angriffs ist der Abtrag der Oberfläche, verbunden mit einem entsprechenden Verlust der Schichtdicke und einer erhöhten Rauigkeit visuell feststellbar.

Maßgeblich beeinflusst wird die chemische Beständigkeit durch Art, Anteil und Struktur des Zementsteins im Mörtel. Die wesentlichen Hydratphasen des Zementsteins zeigen sehr unterschiedliche Sensitivität gegenüber betonangreifenden Medien. Calciumreiche Zementsteinphasen werden deutlich stärker angegriffen. Calciumhydroxid (Portlandit) ist gegenüber weichen Wässern mit niedriger Karbonathärte, gegenüber mineralsauren Wässern und Wässern, die sich außerhalb des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes befinden (Angriff durch hydrolytische Korrosion/ Auslaugung) sehr empfindlich. Durch Lösen von Portlandit kommt es zur Gefügeauflockerung, Abnahme des Alkalitätsdepots, Zunahme der Kapillarporosität, zur Festigkeitsabnahme und schließlich zum Materialabtrag auf der Oberfläche. Die Korrosionsfronten durch Port-

landitauslaugung verlaufen in der Regel deutlich tiefer im Bauteil als die Korrosionsfront durch Zersetzung von CSH- und CAH-Phasen. [DBV e.V., 2014]

Der Angriff auf die festigkeitsbildenden CSH-Phasen erfolgt erst dann, wenn Portlandit lokal aufgebraucht ist und ein Austausch von Calcium-Ionen und Bildung weiterer löslicher Aluminium- und Eisensalze sowie kolloidaler Kieselsäure stattfindet. Eine auslaugende Wirkung von Trinkwasser auf mineralische Beschichtungen liegt immer dann vor, wenn weiche Wässer mit niedriger Karbonathärte auf die Bauteiloberflächen einwirken. Durch die Fähigkeit zur Aufnahme von Calcium-Ionen wird der Zementstein kontinuierlich ausgelaugt. In der Folge sinkt das Alkalitätsdepot bis ein völliger Verbrauch von Calciumhydroxid vorliegt, danach werden die festigkeitsbildenden CSH-Phasen abgebaut. Relevant ist dieses Angriffsszenario jedoch nur dann, wenn Quell- und Oberflächenwässer mit sehr geringem Mineralgehalt vorliegen. [DBV e.V., 2014]

Bei Rohwässern und in der Trinkwasseraufbereitung können in Einzelfällen chemisch aggressive Wässer vorliegen. Hierbei werden besondere Schutz- und Überwachungsmaßnahmen notwendig. Bei normalen Grund- und Oberflächenwässern liegt in der Regel nur ein schwacher chemischer Angriff vor. Bei der Einwirkung von kalklösender Kohlensäure werden leichtlösliche Komplexverbindungen (Hydrogencarbonate) gebildet, die in Abhängigkeit von der CO_2-Konzentration des Wassers und den Durchströmungsbedingungen zur Auslaugung der oberflächennahen Schichten führen. Das Ausmaß und die Geschwindigkeit der Schädigung hängen weitgehend von der Lage des Wassers im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht (KKG) ab. Die Bewertung der Aggressivität erfolgt durch die Parameter Calcit-Lösevermögen und Kalksättigungsindex.

Die orientierende Bewertung von Wässern im KKG setzt voraus, dass die Parameter Karbonathärte und pH-Wert vorliegen. In der vereinfachten Darstellung zum KKG wird zwischen nichtaggressivem und aggressivem Bereich unterschieden. Wenn der Schnittpunkt aus Karbonathärte und pH-Wert des Wassers oberhalb der Gleichgewichtskurve liegt, handelt es sich um ein nichtaggressives Trinkwasser. Zusätzlich wird ein Übergangsbereich definiert, in dem zementgebundene Beschichtungen bei hoher Dichtigkeit und erhöhter Schichtdicke noch eine über der geplanten Nutzungsdauer ausreichende Dauerhaftigkeit aufweist. Für Wässer, die im Übergangsbereich des KKG oder darunter liegen, ist immer eine Abstimmung zwischen Planer und Materialhersteller erforderlich.

Auch bei Wässern, die im KKG stehen, können an wasserberührten, zementgebundenen Bauteiloberflächen Schädigungen auftreten. Diese, zumeist unter dem Begriff der hydrolytischen Korrosion zusammengefasste Schädigungsprozesse zeigen sich durch typische Erscheinungsbilder auf der Oberfläche und Parameteränderungen im oberflächennahen Randbereich. Das Vorliegen einer hydrolytischen Korrosion ist visuell eindeutig feststellbar an der unregelmäßigen Bildung von grau-braunen bis gelb-braunen Flecken, die zunächst ringförmig mit begrenztem Durchmesser von etwa 50 mm vorliegen. Diese Flecken treten zunächst vereinzelt und örtlich begrenzt auf, später wachsen Durchmesser und Anzahl deutlich an.

Diese Flecken können bis zu etwa 3 mm Tiefe mechanisch leicht entfernt werden. Darunter befindet sich in der Regel noch intakter, fester Zementmörtel. Das Gefüge der geschädigten Oberflächen ist völlig entfestigt, das geschädigte Material wird durch Abrasion zunehmend abgetragen. Analytisch nachweisbar ist eine hydrolytische Korrosi-

on durch den Abbau von Calciumhydroxid. Bei völliger Entfestigung ist Portlandit nicht mehr nachweisbar. [DBV e.V., 2014]

Parallel zum Abbau von Portlandit verläuft die Umwandlung in Calciumcarbonat, wobei im unmittelbaren oberflächennahen Randbereich der Calcitgehalt um das 3fache bis 10fache ansteigen kann. Nachdem Portlandit vollständig abgebaut ist, werden in der Folge die festigkeitsbildenden CSH-Phasen zersetzt. Die Geschwindigkeit der Schädigung ist sehr unterschiedlich. So sind Einzelbeispiele bekannt, bei denen die Zementmörtel innerhalb von nur 6 Monaten bereits vollständig abgebaut waren.

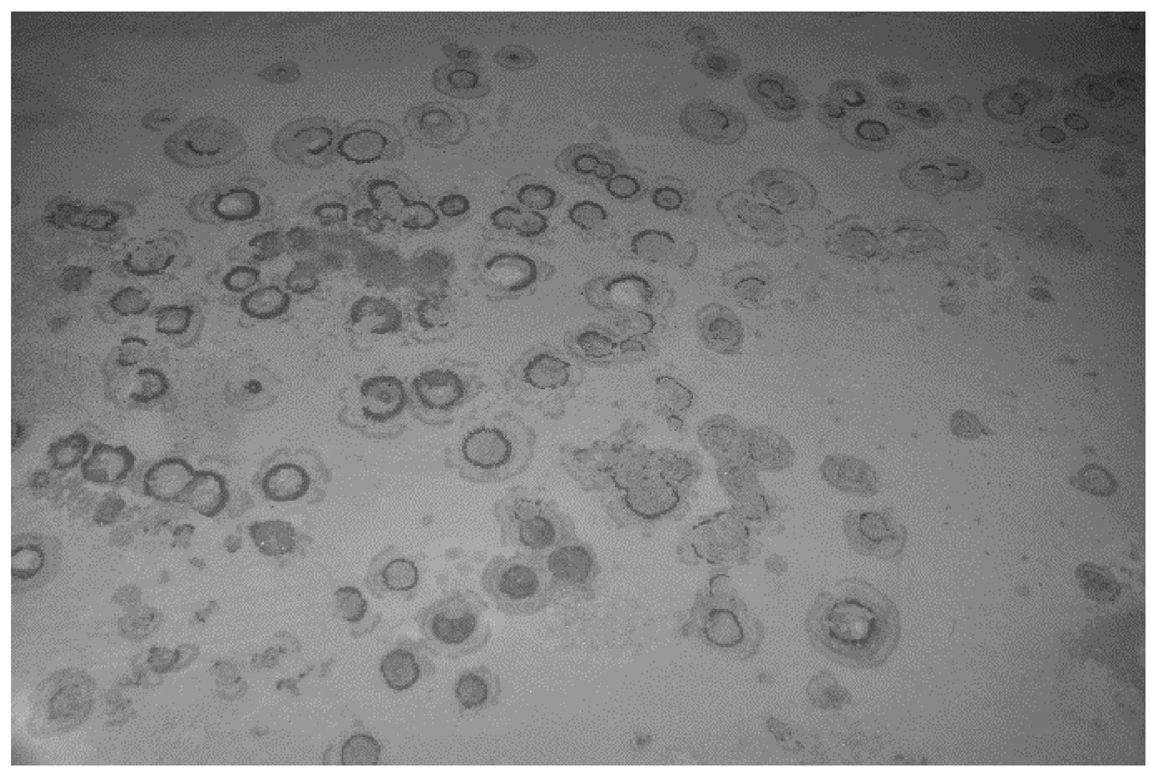


Abb.1: Typisches Schadensbild einer hydrolytischen Korrosion auf der Sohle eines Trinkwasserbehälters

Bei der Beurteilung des Angriffsgrades von Trinkwässern (Einwirkungsseite) sind Struktur und Gefüge der mineralischen Beschichtung (Widerstandsseite) von ausschlaggebender Bedeutung. Dies betrifft die Dichtigkeit des Mörtels sowie die Gesamtschicht-dicke der mineralischen Beschichtung. Die Dichtigkeit, die maßgeblich für alle Diffusions- und Transportvorgänge innerhalb des Zementmörtels ist, wird durch die Porenart und die Porengrößenverteilung bestimmt. Dazu liegen nach DVGW Merkblatt W 300 entsprechende normative Vorgaben vor. [DVGW, 2014]

Aus einer Vielzahl von Materialuntersuchungen hat sich ein Grenzwert von 12 Vol.-% Gesamtporosität nach 28 Tagen Wasserlagerung und 10 Vol.-% nach 90 Tagen Wasserlagerung bei 20 °C als empirische Vorgabe für eine ausreichende Dauerhaftigkeit ergeben. Nach DVGW W 300 wurden zudem definierte Festigkeitskennwerte für unterschiedliche Lagerungsbedingungen als Grenzwerte vorgegeben [DVGW, 2014]. Zur Bewertung der Betonaggressivität können im Allgemeinen die Parameter der Trinkwasseranalysen, deren Nachweise für den Betreiber verpflichtend sind, entnommen werden.

Einen großen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Schädigung üben die Strömungsverhältnisse, die Wasseraustauschraten (Betriebsweise), die Vermischung unterschiedlicher Zulaufwässer sowie die Reinigungsart und Reinigungszyklen aus. In der Regel bleibt bei der Hydrolyse von calciumreichen Verbindungen im Zementstein eine dünne Schicht an amorphen Siliciumdioxid auf der Oberfläche erhalten. Wird diese Schutzschicht kontinuierlich oder zyklisch durch häufige Wasserwechsel, abrassive Wirkungen oder mechanische Reinigung zerstört, hebt sich deren Wirkung auf.

2. Bewertung des chemischen Angriffspotenzials in Anlagen der Trinkwasserversorgung

Schwerpunkt des chemischen Angriffs bildet das leichtlösliche Calciumhydroxid (Portlandit). Im späteren Verlauf können jedoch auch andere calciumreiche Hydratphasen zersetzt werden. Während es unter Einwirkung von weichen Wässern mit niedriger Karbonathärte zur Entfestigung der oberflächennahen Randzonen in Folge Herauslösen von Calciumhydroxid (Portlandit) aus der Zementsteinmatrix kommt, entsteht unter Einwirkung von mineralsauren Wässern lösliches Calciumhydrogencarbonat, was zur Auslaugung von Calciumhydroxid führt. Verbunden damit sind in der Regel ein Abtrag der Oberfläche sowie die Erhöhung der Kapillarporosität und die fortschreitende Festigkeitsabnahme in der oberflächennahen Randzone. [Derra, 2008]

Bei sehr weichen Wässern mit ≤ 3 °dH wird kontinuierlich Portlandit ($Ca(OH)_2$) aus dem Zementstein gelöst wird, was zum Abbau des Alkalitätsdepots und der Zersetzung festigkeitsbildender CSH-Phasen führt.. Als Folge des hohen pH-Wertes findet eine Verschiebung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes statt, wobei sich aus Calciumhydrogencarbonat zunehmend Calciumcarbonat unter Abbau von Portlandit bildet und im Porengefüge der mineralischen Beschichtung ausfällt. [Schwotzer, 2008]

Wirken mineralsaure Wässer (kalklösende Kohlensäure) auf zementgebundene Werkstoffe, bilden sich dünne Schichten aus amorphem Siliciumdioxid aus, die den darunter liegenden Zementstein zunächst schützen. Die Schädigungsgeschwindigkeit hängt stark von der Stabilität der sich ausbildenden Schutzschichten ab. Häufige Wasserwechsel verbunden mit einer abrassiven Wirkung von Feinpartikeln im Trinkwasser und zyklischen mechanischen Reinigungen der Bauteiloberflächen führen zum Abbau der Silikatkrusten und damit zur kontinuierlichen Schädigung der Zementsteingefüge.

Unter strömenden, instationären Bedingungen werden die oberflächennahen Randschichten der mineralischen Beschichtungen stetig mit neuen Stofffrachten ohne Aufkonzentrationen beaufschlagt, bereits gelöste oder stofflich umgesetzte Reaktionsprodukte werden kontinuierlich abtransportiert. Die Bildung von Schutzschichten (Deckschicht- und Krustenbildung) ist in Abhängigkeit von den Fließgeschwindigkeiten des Wassers nur begrenzt möglich. Dadurch läuft die Korrosion im Gegensatz zu rein stationären Bedingungen in der Regel mit nahezu gleichbleibender Geschwindigkeit ab und kann relativ einfach auf längere Nutzungsdauern hochgerechnet werden.

3. Monitoring-Strategien für mineralische Beschichtungen in Trinkwasseranlagen

Zielstellung des Monitoring ist es, durch fortlaufende Beobachtung sowohl der Einwirkungsseite (Kennwerte und Betriebsbedingungen) als auch der Widerstandsseite (Materialabtrag, Entfestigung) ein „Frühwarnsystem“ für kritische Bauwerkszustände zu etablieren. Ein Monitoring ist dort sinnvoll, wo außergewöhnliche Nutzungsbeanspruchungen vorliegen, die Begehbarkeit bzw. optische Inspektion nur mit hohem Aufwand realisierbar sind, keine ausreichenden Kenntnisse über den Schadensablauf vorliegen und es sich um den Einsatz neuer, innovativer mineralischer Beschichtungen handelt. In der Trinkwasseraufbereitung können erhöhte chemische Beanspruchungen durch sehr weiche Rohwässer, durch wechselnde, unterschiedlich aggressive Wässer sowie durch die Aufbereitung und Reinigung von Rohwässern entstehen [Kämpfer, 2014]

Die Erfassung der Einwirkungsseite, also der Einwirkungsgrößen auf die Behälterbeschichtung erfolgt in der Regel im Rahmen der zyklischen Überwachung/ Probenahme/ Analytik nach TrinkwV:2001. Für die Betrachtung der Widerstandsseite, also der relevanten Werkstoffparameter existiert derzeit keine einheitliche Regelung. Die Bewertung der Oberflächenschädigung (Materialabtrag, Auslaugung, Entfestigung, Krustenbildung) wird durch visuelle Inspektion (Inaugenscheinnahme) ggf. auch Vorortprüfungen mit einfachen Prüfmitteln vorgenommen.

Die Bestimmung der Tiefenschädigung ist durch Probenahmen und anschließenden labortechnischen Untersuchungen möglich. Korrosionssensoren, mit denen die Parameter pH-Wert, Calcit- und Portlanditgehalt und Porenvolumen kontinuierlich aufgenommen und bewertet werden können, sind derzeit nur eingeschränkt verfügbar. Die verfügbare Sensortechnologie beschränkt sich auf die quasi-kontinuierliche pH-Wert-Erfassung auf Basis faseroptischer Sensoren. Allerdings reichen die Robustheit und die Genauigkeit dieser Sensoren für praxistaugliche Anwendungen derzeit noch nicht aus.

Als Alternative zu zerstörenden Probenahmen bietet sich die Einlagerung von Probeplatten (aus Spritzkästen) auf exponierten Bauteiloberflächen. Als Quasi-Sensoren speichern die Probeplatten die Bauwerkshistorie und geben im Laufe der Nutzungsdauer Informationen zum Zustand der Behälterbeschichtung. Hierbei werden Einwirkung und Widerstand als integrale Messgrößen erfasst und abgespeichert. Durch vergleichende Laboruntersuchungen lässt sich die reale Einwirkungsintensität genauer abschätzen.

Die Datenerfassung ist mit der Auswertung und Beurteilung von Grenzzuständen verbunden. Die gewonnen Daten und Informationen aus dem Monitoring sind entsprechend zu dokumentieren und zu konservieren. Dies erfolgt in der Regel nach den Vorgaben und Leitfäden für das Anlegen von „Bauwerksbüchern“. Bei größeren Wasserversorgern sind so genannte „Behältersteckbriefe“ entwickelt worden, in denen die Zustandshistorie erfasst und bewertet ist und hieraus ein Gesamt-Ranking der Instandsetzungsdringlichkeiten im Versorgungsgebiet entwickelt wird. [Kämpfer, 2014]

4. Langzeitverhalten von Composite-Bindemitteln auf der Basis von CEM III-SiO_2-Zementen in Rohwasserkammern einer Trinkwasseraufbereitungsanlage

Das Versorgungsunternehmen ewl luzern betreibt im Raum Luzern/CH das Seewasserwerk Kreuzbuch unmittelbar am Vierwaldstädter See. Es wurde 1966 in Betrieb genommen und versorgt die Stadt Luzern und Umgebung. Das Seewasser wird 42 m unter dem Wasserspiegel des Vierwaldstädter Sees gefasst und über ein Pumpwerk in das 96 m höher gelegene SWW Kreuzbuch gefördert. Mittels Ozon wird das Rohwasser entkeimt und anschließend mit Aktivkohle und Quarzsand filtriert. [Kämpfer, 2014]

Im SWW Kreuzbuch sind zwei Ozonbehandlungsanlagen vorhanden. Undichtigkeiten in den wasserberührten Bauteilbereichen, Erweichungen und Materialabtrag der Fugenmörtel sowie Abplatzungen der keramischen Auskleidungen führten 2009 zur Entscheidung über die grundhafte Instandsetzung der Innenoberflächen. Beide Ozonanlagen beinhalten jeweils 7 Teilkammern mit Wandhöhen von bis zu 10,5 m, die nacheinander durchströmt werden.

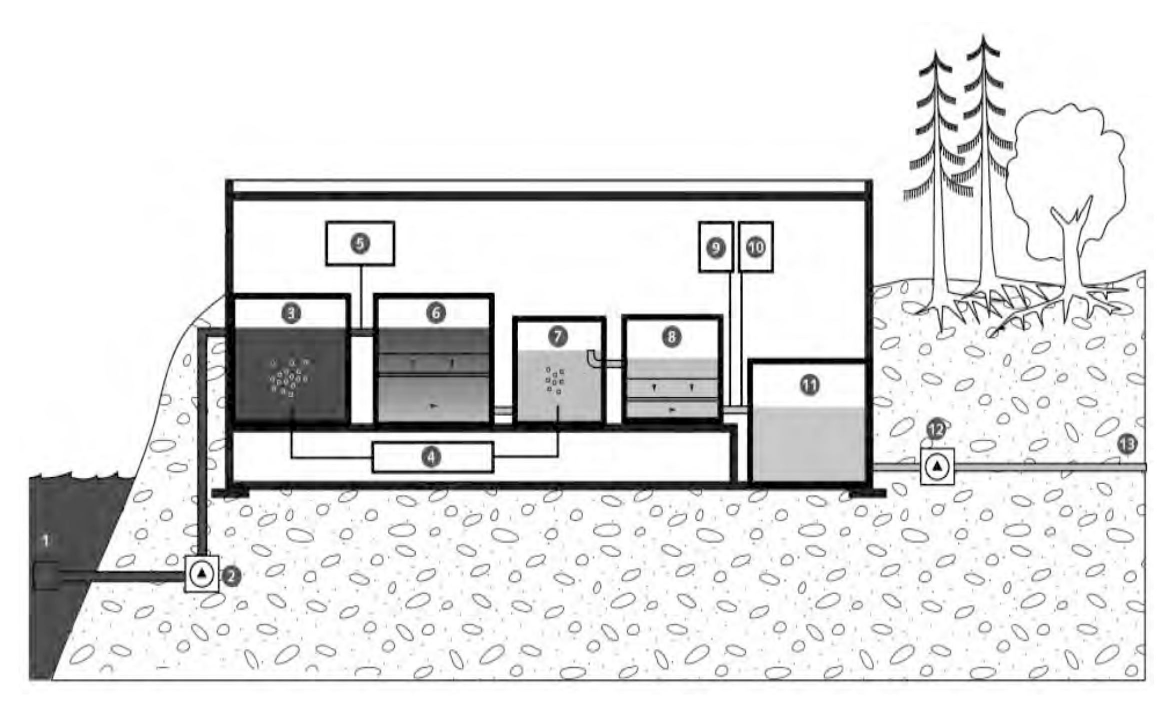


Abb.2: Schema Seewassergewinnungs- und -aufbereitungsanlage Kreuzbuch/ CH mit den Teilen 3 – Vorozonung, 6 – Schnellfilter, 7 – Zwischenozonung, 8 – Aktivfilter und 9 – pH-Korrektur

Vom Bauherrn wurden Eignungsnachweise für das Beschichtungssystem zur Vermeidung der hydrolytischen Korrosion sowie ein Plan für die Qualitätssicherung gefordert. Bereits in der Planungsphase wurde auf Grund der Versorgungssicherheit, der nutzungsbedingten Gegebenheiten mit stark eingeschränkter Zugänglichkeit und dem Einsatz eines neuen, innovativen zementgebundenen Beschichtungssystems festgelegt, ein Monitoring zu etablieren. Bauherr und Planer bestanden auf einem zyklischen Monitoring, um rechtzeitig auf Zustandsänderungen der Beschichtung in einem sehr sensiblen Bereich der Trinkwasseraufbereitung zu reagieren. [Kämpfer, 2012]

Aus Bild 3 kann unter Berücksichtigung der Karbonathärte und des pH-Wertes des Rohwassers und des ozonierten Wassers eine Beurteilung des Angriffsgrades vorge-

nommen werden. Im Übergangsbereich weist die mineralische Beschichtung bei entsprechender Struktur (geringe Gesamt- und Kapillarporosität, erhöhte Schichtdicke) eine ausreichende Dauerhaftigkeit auf. Auf Grund der Betonaggressivität des Rohwassers, der hohen Durchströmungsgeschwindigkeiten, der abrassiven Wirkung von Feinpartikeln und der Ozonzugaben in den Kontaktkolonnen entschied sich der Betreiber, eine chemisch hoch beständige zementgebundene Beschichtung auf Basis eines CEM III/B-SiO_2 –Bindemittels für alle wasserberührten Betonbauteile einzusetzen.

Die Zielstellung des Monitoring bestand in der quasi kontinuierlichen Bewertung der Gebrauchstauglichkeit der Beschichtung durch Ermittlung nachfolgender Parameter:

- Ermittlung der Porositätskennwerte (Gesamtporosität und Porengrößenverteilung) nach DIN 66133, Auswertung der Porengrößenverteilungen nach DIN 66139 und Bewertung der Porositätswerte nach DVGW W 300:2005
- Ermittlung des Alkalitätsdepots sowie der Calciumhydroxyd- und Calciumcarbonatanteile im oberflächennahen Randbereich (0 mm bis 5 mm) der mineralischen Beschichtung zur quantitativen Erfassung der Auslaugung/Hydrolyse mittels Thermoanalyse
- Bestimmung des Materialabtrages durch messtechnische Ermittlung der Oberflächenrauhigkeit der mineralischen Beschichtung.

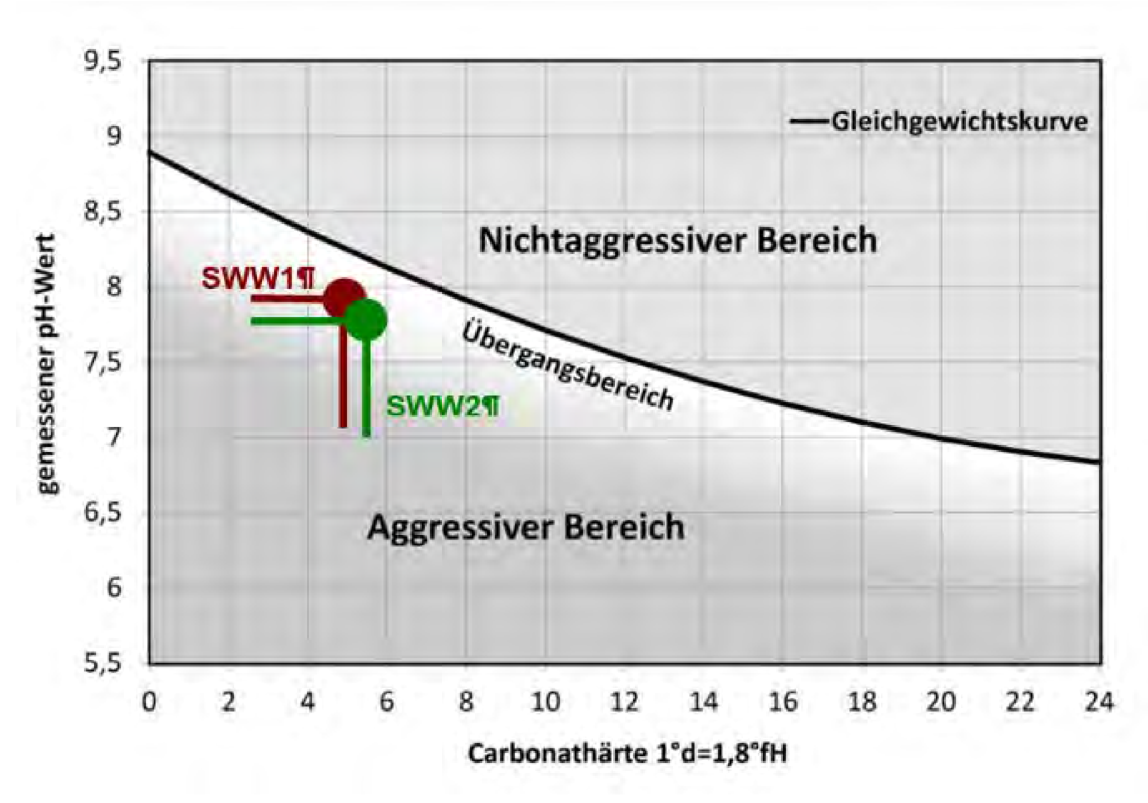


Abb.3: Einstufung der Korrosionswahrscheinlichkeit im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht (KKG) (Rohwasser SWW1, ozoniertes Wasser SWW2)

Zusätzlich war eine visuelle Bewertung von Ebenheit, Dichtigkeit sowie Struktur und Gefüge der Bauteiloberflächen vorzunehmen, eventuell auftretende Hohllagen, Ablösungen und Erweichungen zu detektieren sowie Farbänderungen und Rissbildungen zu erfassen. Für den speziellen Anwendungsfall von CEM III/B-SiO_2-Bindemitteln kann das Alkalitätsdepot der zementgebundenen Beschichtung nur eingeschränkt verwendet

werden. Dies resultiert daraus, dass auf Grund der speziellen Zusammensetzung die Alkalität gegenüber Portlandzementen deutlich geringer ist und durch die puzzolanische Reaktion der Zusatzstoffe Hüttenschlacke und Silikastaub weiter abnimmt. [Kämpfer, 2012]

Die Bestimmung der Porositätskennwerte erfolgte mittels Quecksilber-Hochdruckporosimetrie nach DIN 66133/ DIN 66139 und Bewertung nach DVGW W 300. Der Nachweis der Dichtigkeit dient der Kontrolle von Auslaug- und Hydrolysevorgängen. Als Grenzwert für mineralischen Beschichtungen wird nach DVGW W 300 für Proben > 90 Tagen Wasserlagerung ein Gesamtporenanteil ≤ 10 Vol.-% vorgegeben. Die Mittelwerte wurden jeweils aus drei Einzelmessungen des applizierten Beschichtungsmateriales aus Wand und Sohle bestimmt. Es wurden Querschnittsproben aus dem unmittelbaren Randbereich in einer Tiefe von 0 mm bis 10 mm (Finish-Schicht) entnommen.

Die differentialthermoanalytischen Untersuchung zur Bestimmung der Alkalität und der Portlandit-/Calcitprofile wurden mittels Simultaner Thermoanalyse durchgeführt. Die Untersuchungen erfolgten auf Basis der mit der Thermogravimetrie (DTA/TG) ermittelten Gewichtsverluste durch thermische Zersetzung von Calciumhydroxid $Ca(OH)_2$ und Calciumcarbonat $CaCO_3$ in Calciumoxid CaO. Die Bestimmung der Oberflächenrauhigkeit erfolgte mittels digitalen Rauheitsmessgeräts mit Standardtaster PCE-RT mit Standardtaster (Tastschnittverfahren nach DIN EN ISO 3274) mit einem Messbereich Rt = 0,01 mm bis 3 mm. In die einzelnen Kammern (Rohwassereinlaufkammer, Kontaktkolonie, Reaktionskammern) ergaben sich unterschiedliche mittlere Rt-Werte.

5. Zusammenfassung

In Trinkwasseranlagen aus Stahl- und Spannbeton kann es durch Einwirken von kalklösender Kohlensäure, mineralsauren oder weichen Wässern, durch Exposition von Reinigungsmitteln auf Basis organischer und anorganischer Säuren sowie durch hydrolytische Korrosion zum lösenden Angriff auf das Zementsteingefüge kommen . Dabei bilden sich leichtlösliche Salze und kolloidaler Kieselsäure. Bereits weiche Wässer mit einer Wasserhärte kleiner 6 °dH üben eine auslaugende Wirkung auf die oberflächennahe Betonrandzone aus, die zum Abbau von Calciumhydroxid und schließlich auch der CSH-Phasen führt.

Der Ablauf des chemischen Angriffs durch kalklösende Kohlensäure wird weitgehend durch die Lage des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes (KKG) bestimmt. Befindet sich das Wasser außerhalb des KKG kann es kalkabscheidend oder kalklösend wirken. Auch bei Einwirkung von Wässern, die im KKG stehen, kann Betonkorrosion ablaufen. Dieser auch als hydrolytische Korrosion bezeichnete Prozess führt zu einem signifikanten Abbau des Portlandits (Alkalitätsdepot) und geht in der Regel mit der abschnittsweisen Entfestigung des Betons bzw. des Beschichtungsmörtels sowie einer typischen Fleckenbildung auf den wasserberührten Bauteiloberflächen einher. Bemerkenswert dabei ist die Geschwindigkeit des Betonangriffs infolge hydrolytischer Korrosion, die in Einzelfällen bereits nach 6monatigem Betrieb zu einem völligen Abbau des Calciumhydroxids in der Randzone führen kann.

Mit der Entwicklung von Composite-Bindemitteln auf Basis von Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen erscheint es aussichtsreich, mineralische Beschichtungen mit

hoher Dauerhaftigkeit auch bei sehr weichen oder mineralsauren Wässern sowie Trinkwässern unterhalb der Gleichgewichtskurve des KKG einzusetzen. Dabei wird die Leistungsfähigkeit von Zementen mit hohem Hüttensandanteil zusätzlich durch Silikastaub granulometrisch soweit verbessert, dass ein extrem dichtes Zementsteingefüge entsteht. Die Diffusion und der Kapillartransport des anstehenden Wassers werden entscheidend verringert.

Am Beispiel einer im Jahre 2010 abgeschlossenen bautechnischen Instandsetzung von Ozonreaktionskammern in einer Trinkwasseraufbereitungsanlage wurde eine Monitoring-Strategie entwickelt, mit der eine kontinuierliche Überwachung und Nachkontrolle zur Langzeiterfassung von Kennwertänderungen an mineralischen Beschichtungen möglich ist. Dieses System bietet die Möglichkeit, rechtzeitig kritische Bauwerkszustände zu erfassen und das Langzeitverhalten von Composite-Bindemitteln zu modellieren.

Literatur

[Derra, 2008]
Derra, R., Kämpfer, W.: Zielgerichtete Vorgehensweise bei der Instandsetzung von Trinkwasserbehältern der Bodensee-Wasserversorgung, gwf- Wasser/Abwasser, Oldenburg 149(2008)09, pp. 677 – 687

[DBV e.V., 2014]
DBV Merkblatt Chemischer Angriff auf Betonbauwerke – Bewertung des Angriffsgrades und geeignete Schutzprinzipien; Deutscher Beton- und Bautechnik-Verein e.V., Berlin 2014

[DVGW, 2014]
DVGW W 300:2014-06; Trinkwasserbehälter, Teil 1 bis Teil 5, Deutscher Verein des Gas- und Wasserfachs e.V., Technisches Komitee Wasserspeicherung, Bonn

[Kämpfer, 2014]
Kämpfer, W., Ganassi, C.: Monitoring an zementären Beschichtungen mit hohem Hüttensandgehalt; 3. Kolloquium Betonbauwerke in der Trinkwasserspeicherung, TAE Esslingen, Proceedings 6.1

[Kämpfer, 2012]
Kämpfer, W., Rüegg, K.: Qualitätssicherung bei der Instandsetzung von Trinkwasserbehältern - Erfahrungen bei der Behälterinstandsetzung in der Zentralschweiz, 2. Kolloquium "Betonbauwerke in der Trinkwasserspeicherung" Esslingen, 2012

[Kämpfer, 2009]
Kämpfer, W., Derra, R.: Effiziente Strategien bei der Instandsetzung von Trinkwasserbehältern, 17. Ibausil, Weimar 2009, Proceedings 3.01

[Schwotzer, 2008]
Schwotzer, M.: Zur Wechselwirkung zementgebundener Werkstoffe mit Wässern unterschiedlicher Zusammensetzung am Beispiel von Trinkwasserbehälterbeschichtungen, Dissertation Universität Karlsruhe, 2008

Ansprechpartner

Dr.-Ing. Wolfram Kämpfer
Materialforschungs- und -prüfanstalt an der Bauhaus-Universität Weimar (MFPA)
Coudraystraße 9
D-99423 Weimar
wolfram.kaempfer@mfpa.de

Dr. rer. nat. Kurt Rüegg
ewl energie wasser luzern
Industriestraße 6
CH-6002 Luzern
kurt.rueegg@ewl-luzern.ch

MAS Claudio Ganassi
ewl energie wasser luzern
Industriestraße 6
CH-6002 Luzern
claudio.ganassi@ewl-luzern.ch

Dreuse, H., Zier, H.-W.

Praktische Erfahrungen im Umgang mit Prüfmethoden zur Ermittlung des Sulfatwiderstandes hydraulischer Bindemittel

1. Einleitung

An Gebäuden aus gipshaltigem Mauerwerk, die unter Beachtung aller Kenntnisse über die Verwendung hochsulfatbeständiger mineralischer Bindemittel saniert wurden, treten häufig Schäden auf. Diese Schäden sind auf eine - aus heutiger Sicht - falsche Mate-rialauswahl oder auf andere Ursachen im Zusammenhang mit Instandsetzungsmaßnahmen bzw. auf Einflüsse der Alterung, mangelnde Pflege u.ä. zurückzuführen.
Erfahrungen der letzten Jahre belegen, dass die Verwendung von Materialien mit der Kennzeichnung „HS“ (hoher Sulfatwiderstand nach DIN 197-1 [1]) oder „geeignet für gipshaltiges Mauerwerk“ zu Schäden an den sanierten Objekten führen kann. Die zeitlichen Verläufe und die Schadenspotentiale unterscheiden sich. Beides ist abhängig von den Anteilen und der Art der Reaktionspartner, von den bauklimatischen Bedingungen und vom Feuchtehaushalt des zu sanierenden Objektes.
Die Kennzeichnung „HS“ bei hydraulischen Bindemitteln bezieht sich auf den äußeren Sulfatangriff auf Beton nach DIN 1045-1 und DIN 4030-1 [2, 3]. Hier wird der Angriff durch sulfathaltige Wässer, Böden und Gase berücksichtigt.
Bei Mauerwerkssanierungen werden zur statischen Sicherung oft Verpressungen vorgenommen. Hierbei stehen als Reaktionspartner hydraulische Bindemittel und gipshaltige Mörtel in direktem Kontakt. Bewertungen zum Sulfatwiderstand müssen in diesen Fällen mit Untersuchungen über den so genannten inneren Sulfatangriff vorgenommen werden.

2. Verfahren zur Untersuchung zum Sulfatwiderstand

2.1. Verfahren für die Untersuchungen an Bindemitteln und Mörten

Für die Bewertung des Sulfatwiderstandes von Mörteln zur Sanierung oder von „sulfat-beständigen“ Bindemitteln zur Anwendung in gipshaltigem Mauerwerk existieren keine genormten Prüfverfahren. In der Vergangenheit wurden hierfür von verschiedenen Au-toren sehr unterschiedliche Untersuchungsmethoden, Prüfkörper, Lagerungsbedingun-gen, Bewertungsmethoden und Bewertungsgrenzen gewählt. Daher sind diese Untersuchungsergebnisse nicht miteinander vergleichbar und nur bedingt praxisrelevant.
Die derzeit angewendeten Prüfverfahren für die Bewertung der Sulfatbeständigkeit von Zementen sind für die Anwendung bei gipshaltigen bzw. Gipsmauerwerk nicht geeignet. Dazu gehören das:

- SVA-Verfahren [4]
- Wittekind-Verfahren [4]
- Koch-Steinegger-Verfahren [4]
- CEN-Verfahren [4]
- MNS-Verfahren [4]

Für Verträglichkeitsuntersuchungen zum „inneren Sulfatangriff“ von verschiedenen Bindemitteln wurden einige Verfahren modifiziert. Beispiele hierfür sind „Praxisnahe Sulfatwiderstandsprüfungen“ (Verein Deutscher Zementwerke e.V.) [5] sowie Untersuchungen von BELLMANN [6] und MEHR [7]. Die Auswahl in Tabelle 1 bietet einen orientierenden Überblick von Untersuchungs- bzw. Prüfmethoden.

Tabelle 1: Übersicht zu einigen Prüfungen bzw. Untersuchungen zum inneren Sulfatangriff

LE CHATELIER-ANSTETT [4]	**ASTM C 452 [4]**	**Verfahren aus [8]**	**Verfahren aus [9]**	**Verfahren aus [10]**
Probekörpergeometrie				
LE CHATELIER-Ringe	2,5 x 2,5 x 25 cm³	4 x 4 x 16 cm³	4 x 4 x 16 cm³	keine Angaben
Mischungsansätze				
feingemahlenes Gemisch aus 100 Teilen getrocknetem, 14 d hydratisiertem Zement und 50 Teilen Gips* w/z-Wert: keine Angaben	Mörtelmischung aus Portlandzement und Gips (Verhältnis BM : Sand 1:2,75); Erhöhung des SO_3- Gehaltes im Zement durch Zusatz von gemahlenem Gips auf 7 %.* w/z-Wert: 0,485	Bindemittelleim (BML) bzw. verfestigtes Bindemittel oder Schaummörtel (BML zu Schaumverhältnis 2:1); als Anmachwasser dienten 10%ige Calcium- oder Magnesiumsulfat, Ammonium- oder Kaliumnitrat oder Natriumchloridlösungen w/z-Wert: 0,5	Mischung aus Bindemittel und Altmörtel (1:1 in Masseteilen); Altmörtel aus dem Schadensbereich eines Objektes; bei 40°C getrocknet, mittels Backenbrecher zerkleinert, in 3 Kornfraktionen abgesiebt. w/z-Wert: 0,50 / 0,60	Aus hydratisierten Bindemittelsystemen, 28 Tage bei Raumtemperatur gelagert und aufgemahlen, werden unter Zugaben von Gips, $CaCO_3$ und Wasser Pasten hergestellt.* w/z-Wert: keine Angaben
Lagerung				
24 Stunden unter Wasser	28 Tage unter Wasser	20°C / 85% relativer Luftfeuchtigkeit (r.Lf.), 10°C / 85% r.Lf. und unter Wasser bei 10°C	8°C / 95% r.Lf, 20°C / 85% r. Lf. und 20°C / 95% r.Lf.	Teilmengen in verschlossenen PE-Dosen bei 6 °C bzw. 20 °C
Erfassung von Messwerten				
Messung Nadelspitzenabstand; Nullmessung nach 24 Stunden, (keine Angaben zur Lagerungsdauer)	Längenänderung nach 28 Tagen	Längen- und Masseänderung; Nullmessung nach dem Ausschalen, weitere Messungen bis zu 4 Jahren (ohne Angabe von konkreten Zeitabständen)	Längen- und Masseänderung; Nullmessung nach dem Ausschalen weiter bis ca. 30 Monate; dynamischer E-Modul, Druck- und Biegezugfestigkeit nach 120 Tagen; ergänzend Phasenanalysen	Phasenanalyse durch Röntgenbeugung (XRD) nach definierten Zeitabständen über mehrere Jahre (keine Angaben zur Lagerungsdauer und zur Nullmessung)
Bewertungskriterien				

keine Angaben	Längenänderung bei Portlandzementen mit 0-2 M.-% C_3A 0,35 mm/m und mit 10-13 M.-% C_3A ca. 1,5 mm/m; keine Wertung der Ergebnisse	Δl zur Nullprobe > 2 mm/m = Unverträglichkeit; Δl zur Nullprobe $\leq$ 2 mm/m = bedingte Verträglichkeit; Δl zur Nullprobe $\leq$ 0,5 mm/m gute Verträglichkeit, Rissbildungen = Unverträglichkeit	keine Angaben	keine Angaben

* keine Angaben ob Masse- oder Volumenteile

2.2. Verfahren für die Untersuchungen an Bodenproben

Neben Schäden an traditionellen „Hochbauten“ treten und traten in den letzten Jahren u.a. in Thüringen immer wieder Schäden bei Straßenbauten auf. Neben Verzögerungen im Bauablauf kam und kommt es zu Kostenexplosionen wegen Nichtbeachtung von geologischen Gegebenheiten im Baugrund. Beispielhaft hierfür ist der Bau der A71 bei Sömmerda (Verzögerungen von einem halben Jahr und Kostenexplosionen von 60 bis 70 Mio. Euro [11]). Die Streckenführung durchquert die geologische Formation Mittlerer Keuper, in der Gips in verschiedenen Mächtigkeiten ansteht. In Abbildung 1 sind eine geologische Übersichtskarte von Thüringen und ein Foto von Gipsbruch in Tunzenhausen bei Sömmerda in der genannten Formation dargestellt.

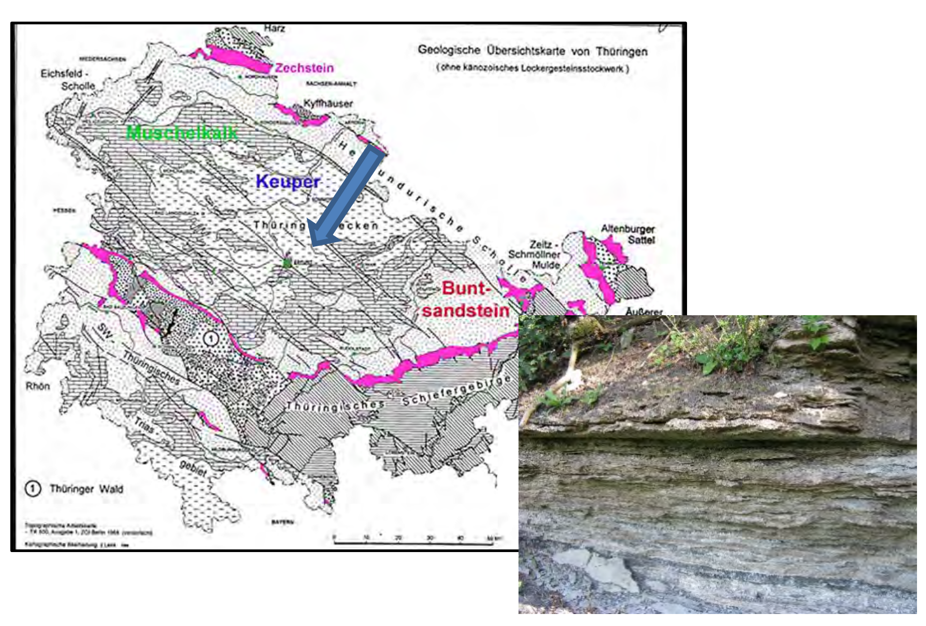


Abb. 1: Geologische Übersichtskarte [12] mit Kennzeichnung der Lage der Stadt Sömmerda und Detailaufnahme Gipsbruch bei Tunzenhausen

Neben den in Tabelle 1 aufgeführten Methoden können Bodenproben hinsichtlich ihrer Reaktivität mittels Quellhebungsversuchen bewertet werden. Im Forschungsvorhaben „Kenngrößen zur Risikoabschätzung des Ettringittreibens“, gefördert durch die Bundesanstalt für Straßenwesen (BASt), wurden Untersuchungen an Böden unter Zugabe der Bindemittel Portlandlandzement (CEMI) und Weißfeinkalk (WFK) durchgeführt. Es

traten Dehnungen ε (in %) in Abhängigkeit von der Bindemittelart und des Sulfatgehaltes auf. Der Untersuchungszeitraum betrug 60 Tage. Es wurden erste Risikoabschätzungen in Abhängigkeit des Sulfatgehaltes formuliert. [13]

3. Entwicklung eines Hausverfahrens der MFPA Weimar

Bei Bauzustandsuntersuchungen durch die MFPA Weimar wurde festgestellt, dass häufig in Mauerwerk mit gipshaltigen Mörteln deutlich sichtbare Schäden etwa 3 bis 15 Jahre nach der Ausführung von Injektionen mit hydraulischen Mörteln auftraten.
Zur Ermittlung der zeitlichen Verläufe der Schadensentwicklung wurden Mörtelprismen hergestellt. Die Mischungen bestanden aus Zementleim und Gipssteinkörnungen bzw. aus Zementleim und gebrochenen gipshaltigen Mörteln. Die Lagerung erfolgte unter verschiedenen klimatischen Bedingungen. Von den entsprechenden Rezepturen (siehe Tabellen 2 und 3) wurden Frischmörtel und aus diesen anschließend Mörtelprismen der Größe 4 x 4 x 16 cm^3 hergestellt. Die Ermittlung der Längenänderung erfolgte in Anlehnung an DIN 52450 [14] und ein Mörtelprüfverfahren nach KNÖFEL und SCHUBERT [15].
In einer ersten Versuchsserie wurden Mörtelprismen, die aus zwei Masseteilen Zement CEM I (w/z = 0,42) und einem Masseteil Gipssteinkörnung bestanden, untersucht. Es kamen Gipssteinkörnungen 0 bis 2 mm (GKf), 0 bis 8 mm (GKg) sowie Mischungen aus beiden im Verhältnis 1 : 1 zur Anwendung. Die Mörtelprismen sind unter Wasser, bei > 95% relativer Luftfeuchte (20°C), bei > 65% relativer Luftfeuchte (20°C) oder bei wechselnden Bedingungen gelagert worden. Es konnte festgestellt werden, dass für die Treibmineralbildungen Feuchtebelastungen – auch wechselnde Feuchtebelastungen mit Austrocknungsphasen – eine große Bedeutung haben. An ständig trocken gelagerten Proben traten keine Schäden auf. In einer zweiten Versuchsserie wurden aus verschiedenen Zementen (60 M.-% Anteil trockene Ausgangsstoffe) und Gipssteinkörnungen fein 0-2 und grob 0-8 mm (40 M.-% Anteil trockene Ausgangsstoffe) Mörtelprismen hergestellt und die Längenänderungen bei Lagerung > 95 % relativer Luftfeuchte und 20°C untersucht [13]. Tabelle 2 enthält Angaben zur Zusammensetzung der Proben mit feiner Gipssteinkörnung und mit Gipsplättchen (Größe ca. 3 x 3 x 1 cm^3).
Die w/z-Werte betrugen immer 0,42.

Tabelle 2: Angaben zur Zusammensetzung der Proben in Abbildung 2

Bezeichnung	Zementart	Gipssteinkörnung
CI - GKf	CEM I 32,5 R / Portlandzement	fein / 0 – 2 mm
CIHS - GKf	CEM I 42,5 R-SR / Portlandzement mit hohem Sulfatwiderstand	fein / 0 – 2 mm
CIW - GKf	CEM I 52 N / Weißzement	fein / 0 – 2 mm
CII - GKf	CEM II B-P 32,5 N / Portlandpuzzolanzement mit 30 - 32 M.-% rheinischem Trass	fein / 0 – 2 mm
CIII - GKf	CEM III B 32,5 N-LH/SR/NA / Hochofenzement	fein / 0 – 2 mm
CIV - GKf	CEM IV B-P 32,5 N / Puzzolanzement mit 40 M.-% rheinischem Trass	fein / 0 – 2 mm
HAZ - GKf	Bindemittel aus etwa 85 M.-% Hüttensand, 10 M.-% Anhydrit und 5 M.-% Zement	fein / 0 – 2 mm
CI - Gp	CEM I 32,5 R / Portlandzement	Gipssteinplättchen

CIHS - Gp	CEM I 42,5 R-SR / Portlandzement mit hohem Sulfatwiderstand	Gipssteinplättchen

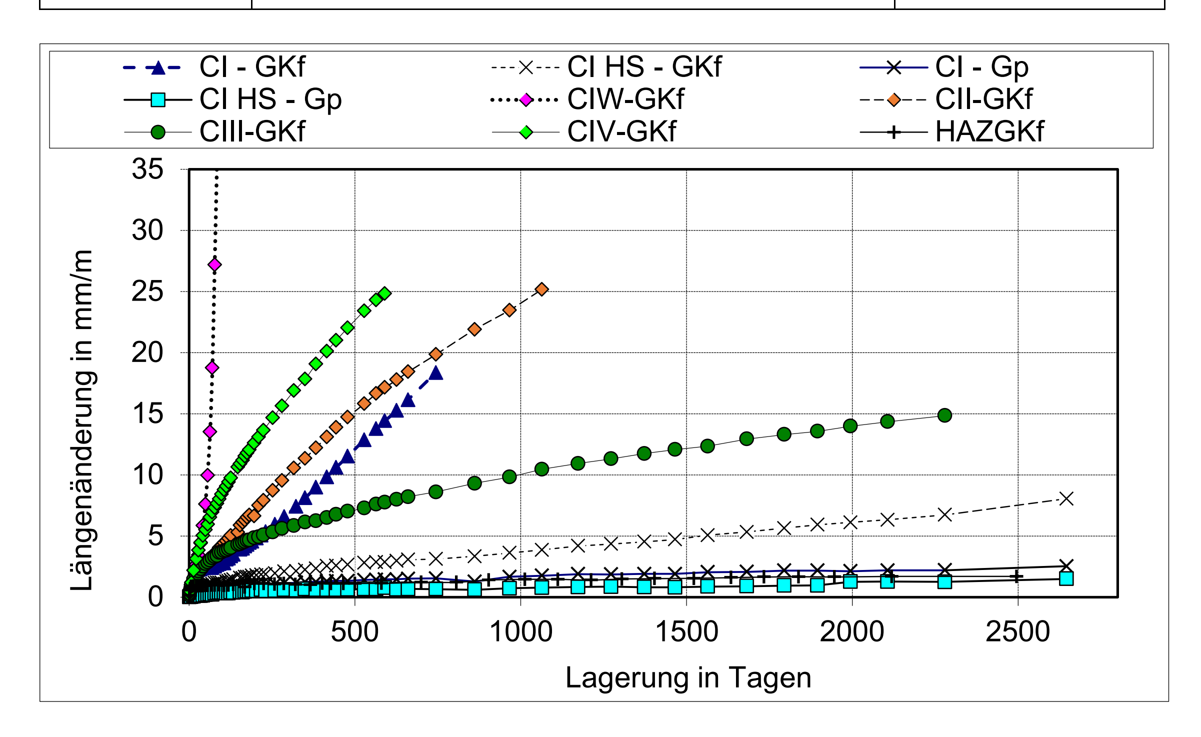


Abb. 2: Längenänderungen einer Auswahl von Prismen aus Zement und feiner Gipssteinkörnung und Gipsplättchen

Für die HAZ-haltigen Prismen (HAZ-GKf) und die Prismen CI-Gp sowie CI HS-Gp sind über den hier betrachteten Zeitraum keine signifikanten Längenänderungen nachweisbar. Eine extrem schnelle Dehnung (35 mm/m) war bei der Probe CIW-GKf zu erkennen. Die Mörtelmatrix war nach 80 Tagen zerstört. Nach etwa 1,6 Jahren mussten die Längenänderungsmessungen an den Prismen CIV-GKf, nach etwa 2,9 Jahren die Messungen an den Prismen mit CII-Gkf und nach etwa 2,6 Jahren die Erfassung der Messwerte an den Prismen CI-GKf beendet werden. Die Dehnungen der Probekörper konnten nicht mehr mit der Messvorrichtung ermittelt werden. Im Bereich zwischen den HAZ-Prismen und dem CEM I verlaufen die Kurven für die Prismen mit CEM I HS und CEM III B als Bindemittel. Für beide Varianten deuten sich auch nach etwa 3,8 Jahren weitere kontinuierlich Anstiege der Kurven an. Mit der Verlängerung der Lagerungsdauer könnten auch an diesen Prismen Längenänderungen, die zur Zerstörung führen, erreicht werden.

Die bisher vorgestellten Untersuchungen zeigen, dass die im WTA-Merkblatt [16] getroffenen Hinweise zur Anwendbarkeit von hydraulischen Bindemitteln im Kontakt zu gipshaltigen Baustoffen, welche aus Praxiserfahrungen abgeleitet wurden, gerechtfertigt sind.

In einer weiteren Versuchsserie wurde die Gipssteinkörnung durch gipshaltigen Mörtelbruch ersetzt. Ziel der Untersuchungen sollte die Ermittlung eines kritischen Gipsgehaltes in den Mörteln sein, ab dem mit schädigenden Treibmineralbildungen zu rechnen ist. Durch Untersuchungen an historischer Bausubstanz war bekannt, dass die Gipsgehalte in den historischen Mörteln in einem breiten Spektrum variieren können. Auf dieser Basis wurden Modellmörtel, die Gips und Kalk als Bindemittel sowie Quarzsand als Gesteinskörnungen und einen geringen Kaolinanteil enthielten, hergestellt. Die Gipsanteile in den Modellmörteln variierten zwischen 5 und 50 M.-%.

Nach 28 Tagen Verfestigungsdauer wurden die Mörtel mit einem Laborbrecher zerkleinert. Anschließend sind Prismen mit verschiedenen Zementleimen hergestellt worden. Als Zemente wurden CEM I 42,5 R-SR, CEM III B 32,5 N-LH/SR/NA, CEM IV B-P 32,5 N und ein HAZ in die Untersuchungen einbezogen. Die Mischungsverhältnisse entsprachen denen der Zusätze von Gipssteinkörnungen (siehe oben). Der w/z-Wert betrug wiederum 0,42. Die Lagerung der Prismen erfolgte bei > 95 % relativer Luftfeuchte und 20°C [17, 18].
In der Tabelle 3 sind die Zusammensetzungen ausgewählter Proben aufgeführt.

Tabelle 3: Angaben zur Kennzeichnung der Proben mit Modellmörtelanteilen

Zementart	Kennzeichnung	Gipsgehalt im Modellmörtel	Kennzeichnung
CEM I 42,5 R-HS	CIHS	5 M.-%	R5
		10 M.-%	R10
CEM III B 32,5 N-LH/HS/NA	CIII	15 M.-%	R15
		20 M.-%	R20
		30 M.-%	R30
		50 M.-%	R50

Abbildung 3 enthält die ermittelten Kurven für die Zemente CEM I 42,5 R-SR und CEM III B 32,5 N-LH/SR/NA unter Zugabe von gipshaltigem Mörtelbruch aus den Modellmörteln. Beide Zemente haben nach DIN 4030-1 [3] einen hohen Sulfatwiderstand.

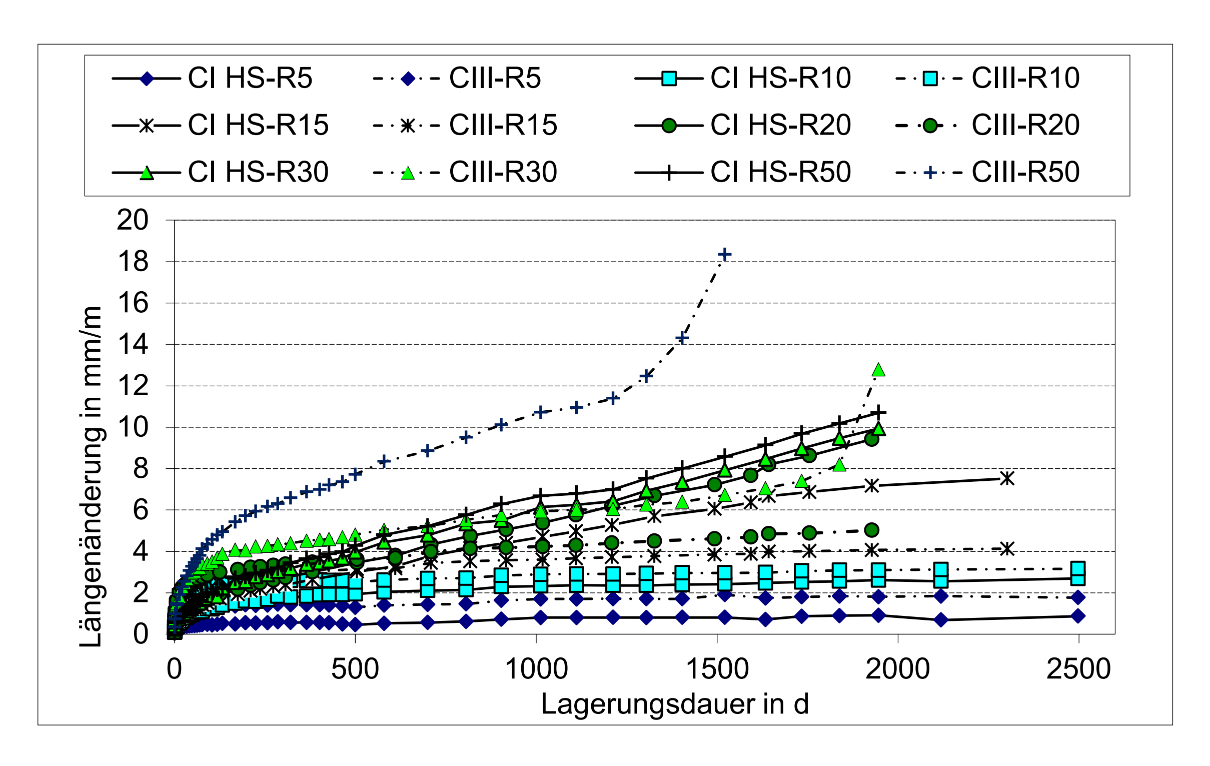


Abb. 3: Längenänderungen von Proben mit Modellmörteln

Tabelle 4: Lagerungsdauer und Längenänderung der in Abbildung 2 dargestellten Proben

Bezeichnung	Lagerungs-dauer in a	Längenände-rung in mm/m	Schädigungspotential
CIHS-R5	7	3	Anzeichen für beginnende Schäden
CIHS-R10	6,8	2,7	Anzeichen für beginnende Schäden
CIHS-R15	6,3	7,5	Anzeichen für beginnende Schäden
CIHS-R20	5,3	9,4	Anzeichen für beginnende Schäden
CIHS-R30	5,3	9,9	Anzeichen für beginnende Schäden
CIHS-R50	5,3	10,7	starke Schäden
CIII-R5	6,8	1,8	keine signifikanten Schäden
CIII-R10	6,8	3,2	Anzeichen für beginnende Schäden
CIII-R15	6,3	4,1	Anzeichen für beginnende Schäden
CIII-R20	5,2	5,0	Anzeichen für beginnende Schäden
CIII-R30	5,3	12,8	starke Schäden
CIII-R50	4,1	18	starke Schäden

Die Zunahme der Längenänderungen korreliert mit den Gipsgehalten in den Modellmörteln. Unterschiede im Kurvenverlauf und in der Größenordnung der Längenänderung sind den verschiedenen Zementarten geschuldet.
Die Beispiele zeigen, dass bei inniger Durchmischung von Zementleim und gipshaltigem Mörtelbruch unterschiedliche Reaktionspotentiale vorliegen. Die maximal möglichen Volumenzunahmen hängen von den umsetzbaren Mengen der reagierenden Komponenten und von der Dauer der Feuchteeinwirkungen ab. Bei den Untersuchungen zur zeitlichen Längenänderungen deuten sich immer wieder Veränderungen bei den Anstiegen an. Diese sind u.a. auf sich während der Lagerung ausbildenden Bruchzonen in den Prismen zurückzuführen. Über diese Bruchzonen kann Wasser besser eindringen und damit die Treibmineralbildung beschleunigen. [17]

4. Entwicklung eines Prüfverfahrens für volumetrischen Veränderungen

Die Erfassungen von Längenänderungen (Abschnitt 3) liefert Werte für 1-dimensionale Veränderungen an den Proben. Nachteilig hierbei ist, dass es durch Verformungen der Probekörper häufig zum frühen Abbruch der Messungen kommt, da die Geometrieveränderungen der Probekörper in der vorgegebenen 1-dimensionalen Messtrecke nicht mehr aufgenommen werden können. Hier sind volumetrische Erfassungen von Veränderungen von Vorteil. Für die Messungen müssen dehnbare dichte Probenbehältnisse, die eine Feuchtlagerung ermöglichen, genutzt werden. Nach dem Einfüllen von ausgewählten Materialkombinationen (Modellmaterialien oder Material aus Bestandsmauerwerk versetzt mit Injektionsmörteln oder Bindemitteln) wird das Volumen des Probekörpers durch Tauchwägung ermittelt. Die Lagerung der Proben erfolgt wie bei den Untersuchungen im Abschnitt 3 bei Luftfeuchten > 95% und Temperaturen von 20°C.

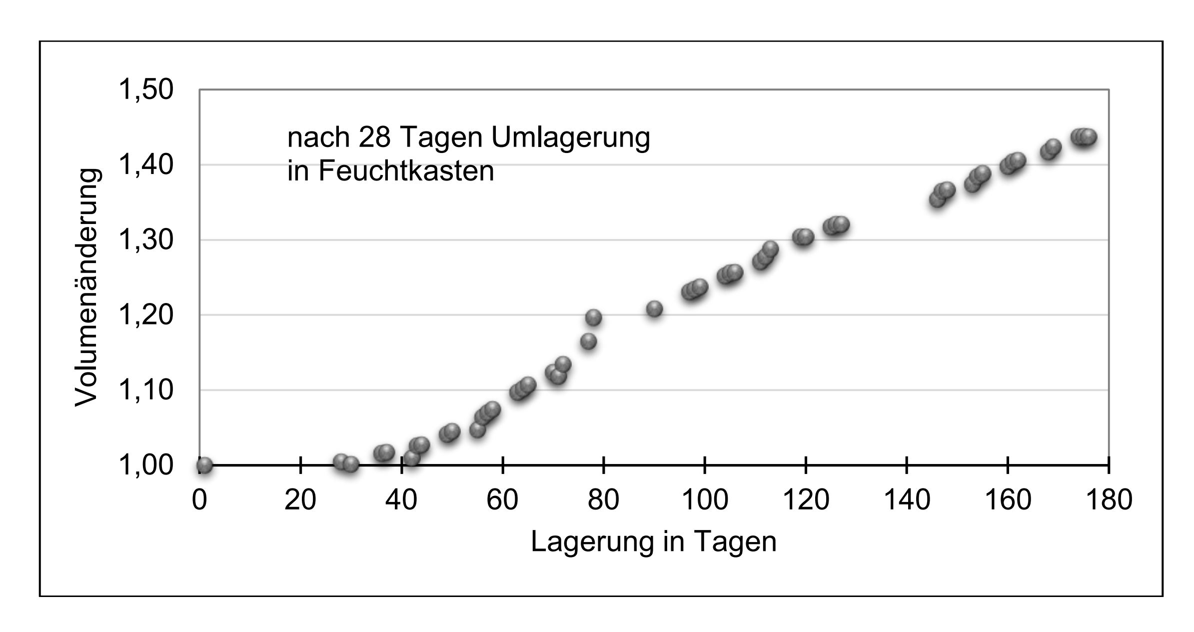


Abb.: 4: Volumenänderung der Probe CIW-GKf

Zur Validierung dieser Methode wurde exemplarisch eine Materialkombination (Probe CIW-GKf) bestehend aus 60 M.-% Bindemittelleim aus Weißzement + Wasser (w/z-Wert 0,68) und 40 M.-% Gipssteinkörnung fein (Größtkorn 2 mm) ausgewählt. Hier zeigte sich bereits wie bei den im Abschnitt 3.1 aufgeführten Untersuchungen ein extrem hohes Reaktionspotential. In Abbildung 3 ist der zeitliche Verlauf der Volumenzunahme dargestellt. Nach 160 Tagen ist eine Volumenänderung auf das 1,4fache zu verzeichnen. Das volumetrische Messverfahren wird im Zuge weiterführender Untersuchungen an ausgewählten Materialkombinationen erprobt und weiterentwickelt.

5. Zusammenfassung

Bewertungskriterien für den inneren Sulfatangriff sind aus heutiger Sicht zwingend erforderlich. Voraussetzung dafür sind u.a. mehrjährige Prüfzeiträume. Bei den Prüfbedingungen müssen die speziellen Vorgaben eines inneren Sulfatangriffs und der Einfluss von Feuchtigkeit und Temperatur berücksichtigt werden. Es sind einheitliche Prüfmerkmale sowie Bewertungsmethoden und –kriterien zu erarbeiten. Für eigene Untersuchungen (nach Hausverfahren MFPA) wurde die Größenordnung der Längenänderung in **3 Hauptkategorien** eingeteilt: **0-2 mm/m** – es sind noch keine signifikanten Schäden aufgetreten, **2-10 mm/m** – es finden sich Anzeichen für beginnende Schäden, **> 10 mm/m** – es kommt zu Schädigungen und zu völliger struktureller Zerstörung. [17]
Im Ergebnis der Langzeituntersuchungen konnte festgestellt werden, dass das Zeitfenster der Schadensentwicklung mit ähnlichen Zeiträumen der Schadensentwicklung vergleichbar ist, die an bereits untersuchten Objekten stattgefunden hat. Messzeiträume bis zu 10 Jahren wären ideal um weitere praxisrelevante Ergebnisse zu liefern. Aus eigenen Erfahrungen können sich unter bestimmten Voraussetzungen (Zusammensetzung der kombinierten Baustoffe und Kenntnissen der Entwicklung der Längenänderungen) in den ersten 28 Tagen Hinweise auf das Potential zu Treibmineralbildungen ableiten lassen. [18]

Literatur/ References

[1] DIN 197-1: *Zement – Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement;* 2011
[2] DIN 1045-1: *Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton; Teil 1: Bemessung und Konstruktion,* 2008
[3] DIN 4030-1: *Beurteilung betonangreifender Wässer, Böden und Gase –Teil 1: Grundlagen und Grenzwerte,* 2008
[4] Stark J., Wicht B.: *Dauerhaftigkeit von Beton; Der Baustoff als Werkstoff*; F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde der Bauhaus-Universität Weimar; Birkenhäuser Verlag 2001
[5] Lipus, K. :*Praxisnahe Sulfatwiderstandsprüfungen,* Verein Deutscher Zementwerke e.V., IBAUSIL 2006 S. 531-538
[6] Bellmann, F.: *Zur Bildung des Minerals Thaumasit beim Sulfatangriff auf Beton*, Dissertation an der Bauhaus-Universität Weimar, 2005
[7] Mehr, S.: *Entwicklung von sulfatbeständigen Mörteln auf Zement-Hüttensand-Puzzolan-Basis*, Dissertation, RWTH Aachen, 1986
[8] Stürmer, S.: *Injektionsschaummörtel für die Sanierung historischen Mauerwerkes unter besonderer Berücksichtigung bauschädlicher Salze*; Dissertation an der Bauhaus-Universität Weimar, 1997
[9] Schubert, T.: *Untersuchungen zum Umgang mit dem Verpressschaden am Schloss von Wiehe*, Diplomarbeit an der Bauhausuniversität Weimar, 2004
[10] Nobst B., Stark,J.: *Untersuchungen zur Thaumasitbildung bei innerem und äußerem Sulfatangriff,* IBAUSIL 2006, S. 547-556
[11] Thüringer Allgemeine, 10.11.2014
[12] Seidel, G.: *Geologie von Thüringen,* E. Schweizerbartsche Buchhandlung, Stuttgart 1995
[13] Moormann, C., Knopp, J.: *Kenngrößen zur Risikoabschätzung des Ettringittreibens von sulfathaltigen Böden in Verbindung mit Bodenbehandlungen*, Beitrag Fachtagung der Gütegemeinschaft Bodenverbesserung und Bodenverfestigung, 20.01.2015, Kassel
[14] DIN 52450: *Prüfung anorganischer nichtmetallischer Baustoffe – Bestimmung des Schwindens und Quellens an kleinen Probekörpern,* 1985
[15] Knöfel, D., Schubert P.: *Handbuch Mörtel und Steinergänzungsstoffe in der Denkmalpflege*, Verlag Ernst & Sohn Berlin, 1993
[16] WTA Merkblatt 2-11: *Gipsmörtel im historischen Mauerwerksbau und an Fassaden*, Ausgabe 5.07/D, Fraunhofer IRB Verlag
[17] Zier, H.-W., Dreuse, H.: *Gips und Zement/Gips und Holz – Probleme bei Sanierungs-maßnahmen?*, IFS Bericht 42/2012, Institut für Steinkonservierung, e.V. Mainz, 2012, S.81-96
[18] Zier, H.-W., Dreuse, H.: *Auswirkungen von Treibmineralbildungen an Proben aus gipshaltigen Mörteln und Zementleimen sowie Konsequenzen für Sanierungsmaßnahmen am Mauerwerk,* 2. Weimaer Gipstagung 2014, Tagungsbericht S. 99-108

Ansprechpartner/ Autors:

Dipl.-Ing. Heike Dreuse
MFPA Weimar
Coudraystr. 9
99423 Weimar
heike.dreuse@mfpa.de

Dr.-Ing. Hans-Werner Zier
MFPA Weimar
Coudraystr. 9
99423 Weimar
hans-werner.zier@mfpa.de

Ünal, M., Hüsken, G., Kühne, H.C.

Entwicklung eines PCC-Leichtmörtels zur Instandsetzung einer denkmalgeschützten Sichtbetonfassade

1. Einleitung

Der Schutz und Erhalt der Originalsubstanz stehen im Mittelpunkt jeglicher denkmalpflegerischer Instandhaltungsmaßnahmen. Das äußere Erscheinungsbild spielt hierbei - im Gegensatz zur klassischen Betoninstandsetzung - eine größere Rolle. Nichtsdestotrotz dürfen die technischen Belange auch hier nicht außer Acht gelassen werden. Die Ermittlung des Ist- und Sollzustands stellt die Grundlage einer dauerhaften Instandsetzung dar. Der vorliegende Beitrag zeigt Schäden und Schadensursachen an einem denkmalgeschützten Gebäude in Leichtbetonbauweise auf. Das Bauwerk wurde hinsichtlich seines Schädigungsgrads, -umfangs und der maßgeblichen Schadensursachen untersucht. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden gehäuft Risse, Abplatzungen und Bewehrungskorrosion festgestellt. Die durch eine Brettschalung strukturierte Sichtbetonfassade soll im Zuge der Instandsetzungsmaßnahme möglichst originalgetreu wiederhergestellt werden.
Bei der Auswahl von geeigneten Instandsetzungsmethoden und -produkten konnte aufgrund fehlender Normen und Richtlinien für die Instandsetzung von denkmalgeschützten Leichtbetonbauten nicht auf bereits existierende Produkte und Methoden zurückgegriffen werden. Daher wurde in Anlehnung an die Richtlinie „Schutz und Instandsetzung von Betonbauteilen" (RL SIB) des DAfStB eine polymermodifizierte Betonergänzungsmasse mit leichter Gesteinskörnung entwickelt [1]. Ausgehend von der Hauptschadensursache, der karbonatisierungsinduzierten Bewehrungskorrosion, wurden erforderliche Eigenschaften der Betonergänzungsmasse in enger Absprache mit der zuständigen Denkmalschutzbehörde und dem involvierten Fachplaner abgestimmt. Neben den grundlegenden mechanischen Eigenschaften spielen in diesem Anwendungsfall spezielle Eigenschaften wie z.B. farbliche Anpassung der Betonergänzungsmasse, Möglichkeit der Oberflächenstrukturierung, Zeitfenster der Verarbeitbarkeit sowie die Modellierbarkeit eine wichtige Rolle. Der entwickelte PCC-Leichtmörtel berücksichtigt dabei auch den Einfluss einer geringen Schwind- und Quellneigung der Betonergänzungsmasse um Delaminierung infolge unterschiedlicher Längenänderungen zu vermeiden und somit eine dauerhafte Instandsetzung zu gewährleisten. Weiterhin wurde das Verbundverhalten des entwickelten PCC-Leichtmörtels für unterschiedliche Schichtaufbauten untersucht.

2. Bauwerksuntersuchungen

2.1. Historie

Die Geschichte des Leichtbetons lässt sich bis zu den römischen Baumeistern zurückverfolgen. Bereits vor ca. 2000 Jahren setzten sie Beton (Opus Caementitium) mit einer Rohdichte von 1350-1750 kg/m³ ein [2]. Auch heute noch wird Leichtbeton in verschiedenen Arten in großem Umfang eingesetzt. Unterschieden werden heutzutage gefügedichte Leichtbetone mit Kornporosität (Konstruktionsleichtbeton - KLB), Porenleichtbeton, haufwerksporiger Leichtbeton mit dichter oder poröser Gesteinskörnung und Porenbeton [3]. Der vorliegende Artikel konzentriert sich auf die Schadensanalyse eines historischen Gebäudes, das unter Verwendung von Konstruktionsleichtbeton

(KLB) errichtet wurde. Eine Besonderheit des Gebäudes stellt die Sichtbetonfassade, die das Muster einer sägerauen Brettschalung abbildet (s. Bild 1), dar. Die Erzielung einer konstanten Oberflächenstruktur erfordert viel Erfahrung im Umgang mit der Brettschalung und Kenntnis über die Wechselwirkungen von Frischbeton und Schalungshaut [4].



Bild 1: Denkmalgeschützes Bauwerk aus Konstruktionsleichtbeton mit Sichtbeton-fassade

2.2. Zustandsanalyse

Die fachgerechte Planung bildet die Grundlage einer dauerhaften Instandsetzungs-maßnahme. Als erster Schritt, wie auch in der RL SIB angegeben, wurde der aktuelle Zustand des Bauwerks ermittelt. Die Ermittlung sowohl der Schäden als auch der Schadensursachen ist essentiell für die weitere Vorgehensweise. Im Rahmen dieser Untersuchungen kamen zerstörende und zerstörungsfreie Prüfverfahren zum Einsatz. Im denkmalgeschützten Bereich sollten nach Möglichkeit zerstörungsfreie Methoden Vorrang finden. Hierzu gehören die visuelle Inspektion, Ermittlung der Betondeckung, Lage und Durchmesser der Bewehrung und die kapillare Wasseraufnahme nach Karsten. Weiterhin wurden Potentialfeldmessungen durchgeführt um aktive Korrosions-bereiche zu dedektieren. Allerdings muss die zerstörungsfreie Prüfung validiert werden und mit zerstörenden Verfahren wie z.B. Bestimmung der Druckfestigkeit, Dichte, Karbonatisierungstiefe, Betonzusammensetzung sowie Feuchtigkeits- und Salzprofilen ergänzt werden. Die Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Der untersuchte Leichtbeton weist eine maximale Gesteinskörnung von d_{max}=16 mm auf und die Sieblinie entspricht annähernd B 16 nach DIN 1045-2. Als grobe Gesteins-körnung wurde Blähton verwendet. Anhand der Druckfestigkeitsergebnisse kann der

verwendete Beton nach EN 13791 als LC 35/38 klassifiziert und der Rochdichteklasse D1,6 nach EN 206 zugeordnet werden.

Tab.1:
Ergebnisse der Bauwerksuntersuchungen [1]

Untersuchung	Norm/Richtlinie	Minimum	Maximum
Druckfestigkeit (Bohrkern Ø 50 mm)	DIN EN 12504-1 DIN EN 12390-3	34,3 N/mm²	45,0 N/mm²
Betonrohdichte	DIN EN 12390-7	1,47 kg/dm³	2,19 kg/dm³
Betondeckung der Bewehrung (Profometer 5)	-	23 mm	58 mm
Carbonatisierungstiefe	DIN EN 14630-1	2 mm	40 mm
Oberflächenzugfestigkeit	RL-SIB	1,36 N/mm²	3,07 N/mm²
Chloridgehalt*	Heft 401 DAfStb	0,03% M.-%	0,48% M.-%
Kapillare Wasseraufnahme nach Karsten	-	0 cm³/min	0,027 cm³/min
Feuchtegehalt (Bohrmehl)	DIN EN ISO 12570	2,49% M.-%	10,67% M.-%

*Chloridgehalt bezogen auf einen angenommenen Zementgehalt von 15 M.-% vom Beton

Die karbonatiserungsinduzierte Bewehrungskorrosion stellt die Hauptursache der vorhandenen Schäden dar. Dieses Schadensbild wird von lokalen Unterschreitungen der Mindestbetondeckung verstärkt. Desweiteren sind Kiesnester, Lunker, Risse und Abplatzungen vorzufinden. Die Hauptschäden sind exemplarisch in den Bildern 1a-c dargestellt.

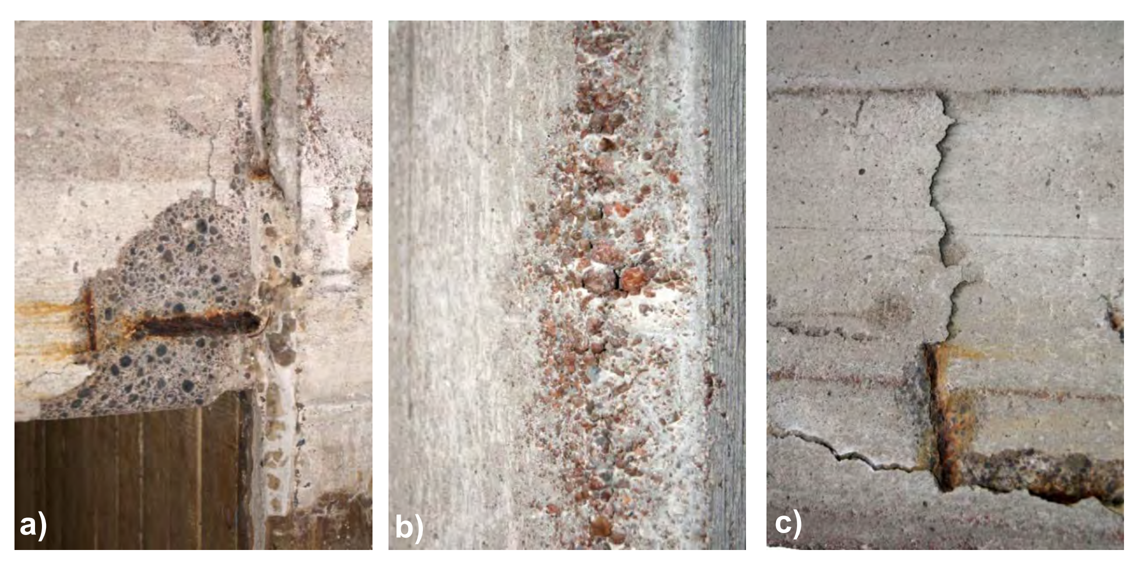


Bild 1: a) korrodierte Bewehrung; b) Kiesnester; c) Risse, Abplatzungen [1]

3. Instandsetzungskonzept

Gemäß der Vorgaben der RL SIB gibt es vier grundsätzliche Instandsetzungsprinzipien, die je nach Schadensursache und Bauwerkssituation einzeln oder auch in Kombination zur Anwendung kommen können. Ausgehend von den Ergebnissen der Bauwerksuntersuchungen steht im vorliegenden Fall die Repassivierung der Stahlbewehrung im Vordergrund. Durch den flächigen Auftrag eines Instandsetzungsmörtels soll, die für den Schutz des Bewehrungsstahls notwendige hohe Alkalität des Altbetons wiederhergestellt werden. Allerdings existieren auf dem deutschen Markt für diesen speziellen Anwendungsfall keine Systeme für die Instandsetzung von Leichtbetonen. Daher wurde in Anlehnung an die RL SIB eine Betonergänzungsmasse mit leichter Gesteinskörnung entwickelt. Sowohl die grundlegenden mechanisch-chemischen Eigenschaften als auch die farbliche Anpassung, Möglichkeit der Oberflächenstrukturierung, Zeitfenster der Verarbeitbarkeit sowie die Modellierbarkeit wurden an den Bestandsbeton angepasst [1]. Die Dauerhaftigkeit der Instandsetzungsmaßnahme wird u.a. auch wesentlich von der Verbundfestigkeit zwischen Altbeton und Betonergänzungsmasse beeinflusst.

3.1 Prüfprogramm

Um den mechanisch-chemischen Einfluss des Altbetons zu berücksichtigen wurden bewehrte und unbewehrte Prüfkörper in Anlehnung an die Vorgaben der RL SIB unter Verwendung leichter Gesteinskörnung nach ermittelter Altbetonrezeptur hergestellt (s. Bild 2).

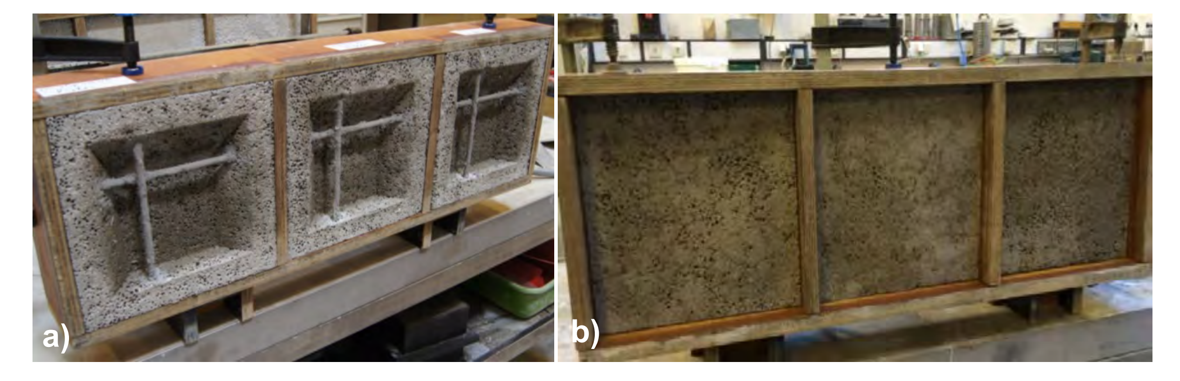


Bild 2: a) bewehrter Prüfkörper b) unbewehrter Prüfkörper

Bedingt durch die geringere Festigkeit der verwendeten leichten Gesteinskörnung können die Anforderungen der RL SIB bezüglich der Festigkeit von Plattengrundkörpern nicht erreicht werden. Allerdings wird erst hierdurch eine realitätsnahe Untersuchung des Verbundverhaltens ermöglicht. Die Herstellung sowie die Oberflächenvorbehandlung erfolgte in Anlehnung an die Vorgaben der RL SIB. Die Prüfkörperoberflächen wurden durch Strahlen mit festem Strahlmittel auf eine Rautiefe von maximal R_t= 1,0 mm eingestellt. Auf die vorgenässten, senkrecht stehenden Plattengrundkörper wurde eine kommerzielle Haftbrücke nach Herstellerangaben aufgetragen. Anschließend erfolgte nass in nass die Beschichtung mit dem entwickelten PCC-Leichtmörtel mit einer Schichtdicke von 2 cm. Anzahl und Lagerung der Probekörper entspricht der RL SIB Teil 4, Abschnitt 2.7.2. Die Ergebnisse der ermittelten Haftzugfestigkeiten nach Lagerung A, B, Frost-Tausalzbeanspruchung

(FTB) und Temperaturwechselbeanspruchung (TWB) können Tabelle 2 entnommen werden.

Tab.2:
Haftzugfestigkeit nach unterschiedlicher Lagerung

		Prüfkörper 1 [MPa]	Prüfkörper 2 [MPa]	Prüfkörper 3 [MPa]	Anforderung RL SIB [MPa]
Lagerung A 90d	MW	2,79	3,44	2,19	2,0
	KEW	2,29	3,18	1,37*	1,5
	GEW	3,04	4,00	2,77	-
Lagerung B 7d	MW	2,30	2,14	1,71*	2,0
	KEW	1,79	1,27*	1,05*	1,5
	GEW	2,66	2,67	2,27	-
Frost-Tausalz-Beanspruchung (FTB)	MW	2,43	2,22	2,28	2,0
	KEW	1,78	1,43*	1,62	1,5
	GEW	2,90	3,34	3,10	-
Temperaturwechsel-beanspruchung (TWB)	MW	2,50	2,39	1,84*	2,0
	KEW	1,62	0,86*	1,10*	1,5
	GEW	3,05	3,01	2,44	-
FTB+TWB 2-lagige Beschichtung	MW	0,47	0,70	0,84	-**
	KEW	0,07	0,29	0,61	-**
	GEW	1,08	1,04	1,39	-**

* Unterschreitung der nach RL SIB geforderten Haftzugfestigkeit
** Keine Anforderungen nach RL SIB definiert

Alternativ sollte auf Wunsch des Auftraggebers untersucht werden in wieweit der entwickelte PCC-Leichtmörtel in Kombination mit einem kommerziellen Instandsetzungsmörtel kombiniert werden kann und welche Auswirkungen dies auf das Verbundverhalten ausübt.
Hierzu wurde im ersten Schritt auf die vorgenässten senkrechten Platten die verwendete Haftbrücke aufgetragen. Anschließend erfolgte eine 2-lagige Beschichtung der Verbundkörper mit einem nach RL SIB zugelassenen Instandsetzungsmörtel der Beanspruchbarkeitsklasse M2 mit einer Schichtdicke von ca. 3 cm und abschließender Beschichtung mit dem an der BAM entwickelten PCC-Leichtmörtel mit einer Schichtdicke von 1 cm. Die Prüfung der Haftzugfestigkeit erfolgte nach Frost-Tausalz-Beanspruchung (FTB) entsprechend RL SIB Teil 4, Abschnitt 2.7.6 mit vorgeschalteter Temperaturwechselbeanspruchung (TWB) entsprechend Abschnitt 2.7.7. Die ermittelten Haftzugfestigkeiten sind in Tabelle 2 dargestellt. Für diesen speziellen Anwen-

dungsfall existieren laut RL SIB keine Mindestanforderungen bezüglich der Haftzugfestigkeit.
Zur Untersuchung des Verbundverhaltens bewehrter Verbundkörper wurden bewehrte Verbundkörper mit der ermittelten Altbetonrezeptur gemäß RL SIB hergestellt. Die Bewehrungsstäbe wurden mit einem kommerziellen mineralischen Korrosionsschutz gemäß Herstellerangaben 2-fach beschichtet. Nach Aufbringung der Haftbrücke erfolgte der 2-lagige Beschichtungsaufbau wie bei den Verbundkörpern (s. Bild 3). Auf alle nicht mit PCC Leichtmörtel versehenen Flächen wurde ein wasserundurchlässiges Reaktionsharz aufgetragen. Die Vorlagerung und Frost-Tausalz- (FTB) bzw. Temperaturwechselbeanspruchung (TWB) entsprachen denen der Verbundkörper.

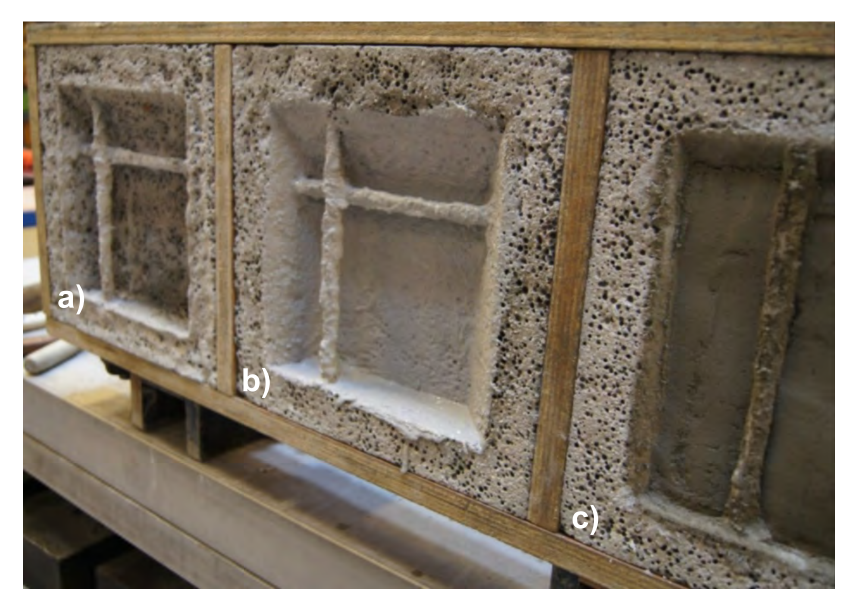


Bild 3: a) Korrosionsschutz; b) Haftbrücke; c) kommerzieller Instandsetzungsmörtel

Entsprechend der Vorgaben der RL SIB wurden die bewehrten Verbundkörperoberflächen nach 10 Zyklen Frost-Tau-Wechseln augenscheinlich auf Rissbildung und Abwitterung untersucht. Nach Beendigung der FTB wurden die bewehrten Verbundkörper aufgeschnitten und auf Rissbildung und Hohlstellen untersucht. Die Bewehrungsstähle wurden freigelegt und auf Korrosionserscheinungen beurteilt (s. Bild 4).

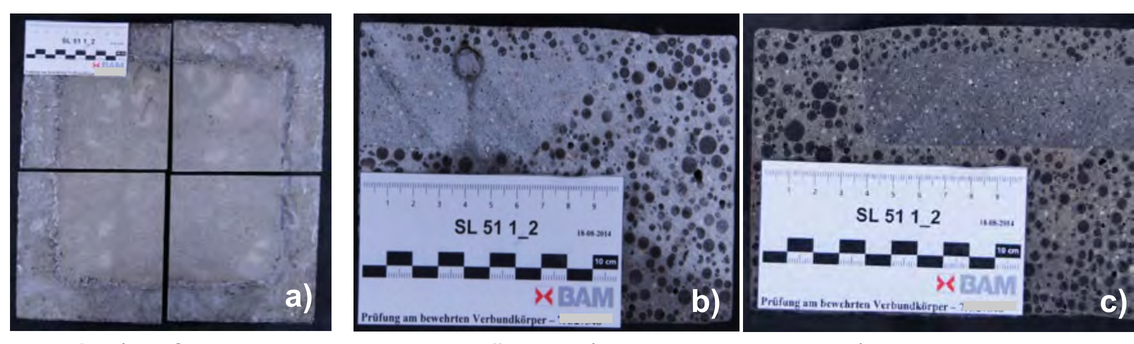


Bild 4: a) aufgeschnittener Verbundkörper; b) Bewehrungsstab; c) unbewehrter Bereich

4. Diskussion

Der für die Verwendung zur Instandsetzung von Leichtbeton entwickelte PCC-Leichtmörtel wurde in Anlehnung an die in der RL SIB für Betonbauteile festgelegten Prüfungen, die Bestandteil einer Grundprüfung für PCC-Mörtel sind, unterzogen [1]. Es wurden nur im Hinblick auf die genannte Verwendung bei der Instandsetzung des Sichtleichtbetons zielführende Prüfungen durchgeführt. Der im Rahmen einer Grundprüfung notwendige vollständige Prüfumfang wurde nicht realisiert, da einzelne in der RL SIB geforderte Prüfungen im vorliegenden Fall keinen praxisrelevanten Beanspruchungszustand darstellen (z.B. Verbundverhalten zum Bewehrungsstahl - RL SIB Teil 4, Abschnitt 2.7.12).
Die Untersuchungen zur Beurteilung des Verbundverhaltens zeigen klare Vorteile für die 1-lagige Beschichtung. Sowohl die Anforderungen bezüglich der Haftzugfestigkeit als Einzelwert als auch im Mittel werden größtenteils durch diesen Beschichtungsaufbau erreicht (s. Tabelle 2). Parallel zum Einfluss der unterschiedlichen Beschichtungsaufbauten wurde der Prüfereinfluss erfasst. Hier zeigen sich vereinzelt Einflüsse des jeweiligen Prüfers durch Unterschreitung der geforderten Haftzugfestigkeiten in Teilbereichen der Verbundkörper. Aufgrund der plastischen Konsistenz und der langen Verarbeitbarkeit des entwickelten PCC-Leichtmörtels kommt es zum Teil zu einem Fließen der aufgetragenen Schicht an den senkrechten Platten. Dies führt bereits im frischen Zustand zu einer Delamination und dadurch zum teilweisen Verlust der Verbundfestigkeit. Dies spiegelt sich auch an den Bruchbildern wider. An Stellen mit Unterschreitung der erforderlichen Haftzugfestigkeiten liegen die Bruchflächen überwiegend in der Kontaktzone bzw. im PCC-Leichtmörtel. Bei Wiederholungsprüfungen konnten diese Einflüsse allerdings mit geübten und erfahrenen Prüfern minimiert werden.
Durch den 2-lagigen Beschichtungsaufbau konnten die nach RL SIB geforderten Haftzugfestigkeiten in keinem Fall erzielt werden. Die Haftzugfestigkeiten liegen hierbei deutlich unter den Mindestanforderungen. Allerdings muss hierbei die verschärfte Beanspruchung mit der kombinierten FTB und TWB berücksichtigt werden. Darüber hinaus können die geringeren Haftzugfestigkeiten auf das Zusammenspiel mehrerer Kontaktflächen, die jeweils eine Schwachstelle im System darstellen, zurückzuführen sein. Gewisse Inkompatibilitäten des verwendeten Korrosionsschutzmittels, der Haftbrücke und des kommerziellen Instandsetzungsmörtels sind ebenfalls nicht auszuschließen.
Sämtliche Instandsetzungsmaßnahmen im denkmalgeschützten Bereich erfordern die Einhaltung der denkmalpflegerischen Anforderungen. Allerdings sollten der Stand der Technik und die mechanisch-chemischen Eigenschaften des Betons stets im Auge behalten werden, um eine dauerhafte Instandsetzung zu gewährleisten. Das Zusammenspiel von Restauratoren, Denkmalschutzbehörden und Betoninstandsetzungsfachleuten bietet den größtmöglichen Schutz, um historische Bauwerke für die nächsten Generationen möglichst originalgetreu zu erhalten.

Danksagung

Wir bedanken uns ganz herzlich bei der Eigentümerin des Gebäudes, Frau Dr. Locke, für den Auftrag sowie dem Büro Müller Simon Architekten für die Umsetzung der Instandsetzungsarbeiten.

Literatur

[1] Ünal, M., Hüsken, G., Kühne, H.-C.: *Development of a polymer-modified lightweight mortar for the repair of exposed concrete facades on historic buildings*. In: XVII. ERMCO Congress, 4-5 June 2015, Istanbul, Turkey, pp.

[2] Lamprecht, H.-O.: *Opus Caementitium – Die Bautechnik der Römer*, Verlag Bau + Technik, 5. Auflage, Düsseldorf 1996

[3] Bosold, D., Beck, M.: *Zementmerkblatt B 13 – Leichtbeton*, Verein Deutscher Zementwerke e.V., Düsseldorf, 2014

[4] Peck, M., Bosold, D.: *Zementmerkblatt H 8 – Sichtbeton – Techniken der Flächengestaltung*, Verein Deutscher Zementwerke e.V., Düsseldorf, 2009

Ansprechpartner

Dipl.-Ing. Murat Ünal
BAM Bundesanstalt für
Materialforschung und -prüfung
Unter den Eichen 87

12205 Berlin

murat.uenal@bam.de

Weisheit, S.; Unterberger, S.H.; Schmid, M.; Lackner, R.

Untersuchungen zur Wirksamkeit und Beständigkeit von Hydrophobierungsmitteln

1. Einleitung

Die Langlebigkeit von Bauwerken kann durch Umwelteinflüsse stark herabgesetzt werden. Vor allem das Eindringverhalten von Wasser und schädlichen Bestandteilen, welches stark vom Porensystem bzw. der Gefügestruktur der verwendeten Materialien abhängt, ist ein entscheidender Faktor bezüglich der Dauerhaftigkeit von Gebäuden. Aus diesem Grund werden vermehrt wasserabweisende Hydrophobierungsmittel als Oberflächenschutz aufgebracht.

Typische Hydrophobierungsmittel für zementöse Materialien basieren i.d.R. auf siliciumorganischen Verbindungen. Die Beständigkeit dieser Hydrophobierungen hängt in erster Linie von der Stabilität und der Widerstandsfähigkeit gegenüber UV-Strahlung ab. Daneben spielt aber auch die Eindringtiefe des Mittels in das zu schützende Material eine entscheidende Rolle.

Zur Beurteilung der Wirksamkeit von Hydrophobierungsmitteln werden in der Praxis Methoden eingesetzt, welche die Wasseraufnahme [1] oder den Ladungstransport in das beschichtete Material [2] messen. Im Gegensatz dazu, charakterisieren die in dieser Arbeit angewendeten Messverfahren FT-IR-Spektroskopie und EDS-Analyse das aufgebrachte Hydrophobierungsmittel selbst. Mit Hilfe dieser Untersuchungsmethoden können Aussagen über die Qualität der hydrophobierten Oberflächen und die Wirksamkeit der Hydrophobierungsmittel getroffen werden.

2. Versuchsprogramm

2.1. Verwendete Materialien

Die ***zu beschichtenden Betonproben*** wurden aus Glasfaserbeton-Tafeln, welche im Fassadenbau eingesetzt werden, entnommen. Diese großformatigen Tafeln bestanden aus einem sehr hochfesten und auch extrem dichten Faserbeton. Neben einem hohen Zementgehalt wurden puzzolanische Zusatzstoffe (Mikrosilika und Metakaolin) bei der Herstellung eingesetzt.

Die hier verwendeten ***Hydrophobierungsmittel*** sind auf der Basis von verschiedensten Wirkstoffen. Neben den üblichen siliciumorganischen Verbindungen (Silan/Siloxan) kamen sowohl ein Steinöl als auch eine Natursteinimprägnierung auf Basis von fluorierten Acryl-Copolymeren zur Anwendung (siehe Tabelle 1).

Tab.1: Wirkstoffe der eingesetzten Hydrophobierungsmittel

Probe	Wirkstoffbasis
Mittel 1	Copolymer - Dispersion auf Basis von Silan/Siloxan
Mittel 8	Mikroemulsion auf Basis von Silan/Siloxan
Mittel 16	Natursteinimprägnierung auf Basis von fluorierten Acryl-Copolymeren und Hydroformiaten
Mittel 21	Steinöl - Emulsion

2.2. Versuchsreihen

Versuchsreihe I (VR I): Hier wurde die Wirksamkeit von Hydrophobierungsmitteln mit unterschiedlichen Wirkstoffen (siehe Tabelle 1) vergleichend untersucht. Die Mittel wurden im Labor mit Schaumstoffrollen manuell aufgetragen. Der Ablauf der Beaufschlagung wurde standardisiert durchgeführt. Bei diesem Auftragungsprozess hängte die aufgebrachte Menge des jeweiligen Hydrophobierungsmittels von der Gefügestruktur und der Porensättigung des Betons ab.

Versuchsreihe II (VR II): Hier wurde das Mittel 1 mit unterschiedlichen Auftragsmengen vergleichend untersucht. Das Mittel wurde ebenfalls im Labor mit Schaumstoffrollen manuell aufgetragen. Das Mittel wurde solange beaufschlagt, bis die gewünschte Menge aufgetragen war. Die Kontrolle der Auftragsmenge erfolgte durch Wiegen vor und nach dem Auftragen.

Versuchsreihe III (VR III): Hier wurden in den zu hydrophobierenden Betontafeln definierte Feuchtegehalte eingestellt. Anschließend wurde ebenfalls das Mittel 1 mit definierter Auftragsmenge beaufschlagt. Das Mittel wurde auch hier im Labor mit Schaumstoffrollen manuell aufgetragen. Die Kontrolle der Auftragsmenge erfolgte wiederum durch Wiegen vor und nach dem Auftragen.

In untenstehender Tabelle 2 sind die aufgetragenen Hydrophobierungsmittel, die jeweiligen Auftragsmengen und die eingestellten Probenfeuchten aus den Messungen der drei Versuchsreihen zusammengetragen.

Tab.2: Variation der Parameter Hydrophobierungsmittel, Auftragsmenge und Probenfeuchte

Parameter	Versuchsreihe I				Versuchsreihe II				Versuchsreihe III		
Hydro-phobierung	1	8	16	21	1	1	1	1	1	1	1
Auftrags-menge [g/m²]	60	20	20	40	30	50	70	90	60	60	60
Proben-feuchte [%]	5	5	5	5	10	10	10	10	4	8	10

2.3. Künstliche Probenalterung

Die künstliche Alterung der hydrophobierten Proben erfolgte im Schnellbewitterungsgerät QUV/spray der Firma Q-Lab Deutschland GmbH (siehe Abbildung 1). Die Bewitterung erfolgte nach EN ISO 4892-3 Kunststoffe – Künstliches Bestrahlen oder Bewittern in Geräten, Teil 3: UV-Leuchtstofflampen [3]. Die Proben wurden bei kontrolliert hohen Temperaturen alternierenden Zyklen von UV-Licht und Feuchtigkeit ausgesetzt. Zunächst wurden die Proben für 8 Stunden einer UV-Bestrahlung mit einer Bestrahlungsstärke von 0,76 W/m² bei 340 nm (entspricht einem Mittagssonnenlicht im Sommer) bei einer Schwarzstandardtemperatur von 60°C ausgesetzt. Anschließend folgte für 4 Stunden ein Betauungszyklus bei einer Schwarzstandardtemperatur von 50°C bei dem sich auf der Probenoberfläche ein Kondensat in Tropfenform bildete.

Pro Tag konnten zwei Bewitterungszyklen gefahren werden. Die Messung der Hydrophobierungsqualität erfolgte an vier Messpunkten (MP). Neben einer Bewertung vor einer künstlichen Bewitterung (MP0) wurden die Proben nach 30 Tagen (60 Zyklen – MP1), 60 Tagen (120 Zyklen – MP2) und 90 Tagen (180 Zyklen – MP3) untersucht.



Abb. 1: UV-Bewitterungsprüfstand zur künstlichen Alterung der Proben (l.); Bestückung mit Betonprobekörpern (r.o.); einzelner Probenhalter mit zwei Faserbeton-Tafeln (dunkle Flächen werden bewittert) (r.u.)

Vor den jeweiligen Messungen wurden die Probekörper nach Entnahme aus dem Schnellbewitterungsgerät manuell mit entionisiertem Wasser gereinigt. Je aufgetragenem Hydrophobierungsmittel und Messpunkt standen 2 Probetafeln zur Verfügung. Aus diesen wurden jeweils die Probekörper für die einzelnen Messmethoden geschnitten.

2.4. Messmethoden

Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS): Diese Messungen wurden am Rasterelektronenmikroskop (REM) „Quanta 200 3D“ der Firma Fei Company durchgeführt. Dieses REM ist mit einem EDS-Detektor „Saphire Si(Li)“ der Firma EDAX ausgestattet. Mit der EDS können Elementanalysen von Partikeln durchgeführt werden. Durch die hohe Auflösung des REM kann eine exakte, punktuelle Auswahl des Analysenbereiches untersucht werden. Bei diesem Verfahren regt der Elektronenstrahl des REM die Atome der untersuchten Probe an, woraufhin diese charakteristische Röntgenstrahlung emittiert. Über die Energie und die Menge der so detektierten Röntgenstrahlung kann eine quantitative Aussage über die Elementverteilung getroffen werden (Details zur Methode siehe [4]). Zur Bewertung der Beständigkeit der Hydrophobierungsmittel wurde der Gehalt an Kohlenstoff auf der Probenoberfläche herangezogen.

Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR): Die Messungen wurden mittels eines Spektrometers „Alpha“ der Firma Bruker durchgeführt. Für eine kontaktlose und nicht invasive Messung wurde ein Modul für diffuse Reflexion eingesetzt. Das Analyseprinzip beruht auf der Wechselwirkung von infraroter Strahlung und Materie. Die langwellige IR-Strahlung regt Moleküle und Verbindungen an. Durch diese Anregung beginnen diese zu schwingen und zu rotieren und die dadurch absorbierte Energie kann gemessen werden. Durch die spezifische Absorption können verschiedene funktionelle Gruppen (Säuren, Alkohole, etc.) und Verbindungen identifiziert werden [5]. Zur Bewertung der Beständigkeit der Hydrophobierungsmittel wurde ein jeweils spezifischer Peak der untersuchten Mittel integriert. Hier stellt die jeweils unbewitterte Probe den Anfangswert von 100% dar und die Messungen, bzw. Flächen der jeweiligen Messpunkte wurden auf diese Anfangswerte bezogen. Daraus lässt sich ein Abbau bzw. die Qualität der Hydrophobierung bewerten.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Variation der Hydrophobierungsmittel (VR I)

In den Abbildungen 2 und 3 sind die Fotos der Probeoberflächen und die dazugehörigen Analysen (EDS und FTIR) aus VR I vergleichend gegenübergestellt.

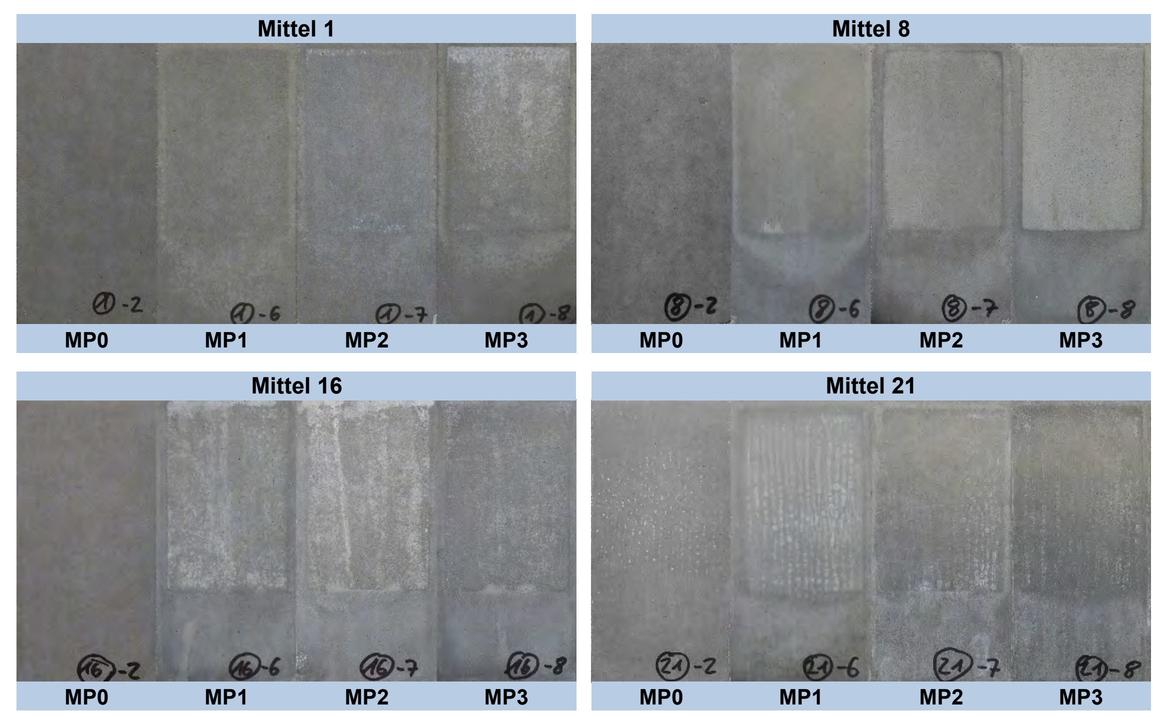


Abb. 2: Oberflächenfotos der Probekörper der Versuchsreihe I: Variation der Hydrophobierungsmittel (Mittel 1, 8, 16 und 21); deutliche Verfärbungen nach drei Monaten künstlicher Bewitterung

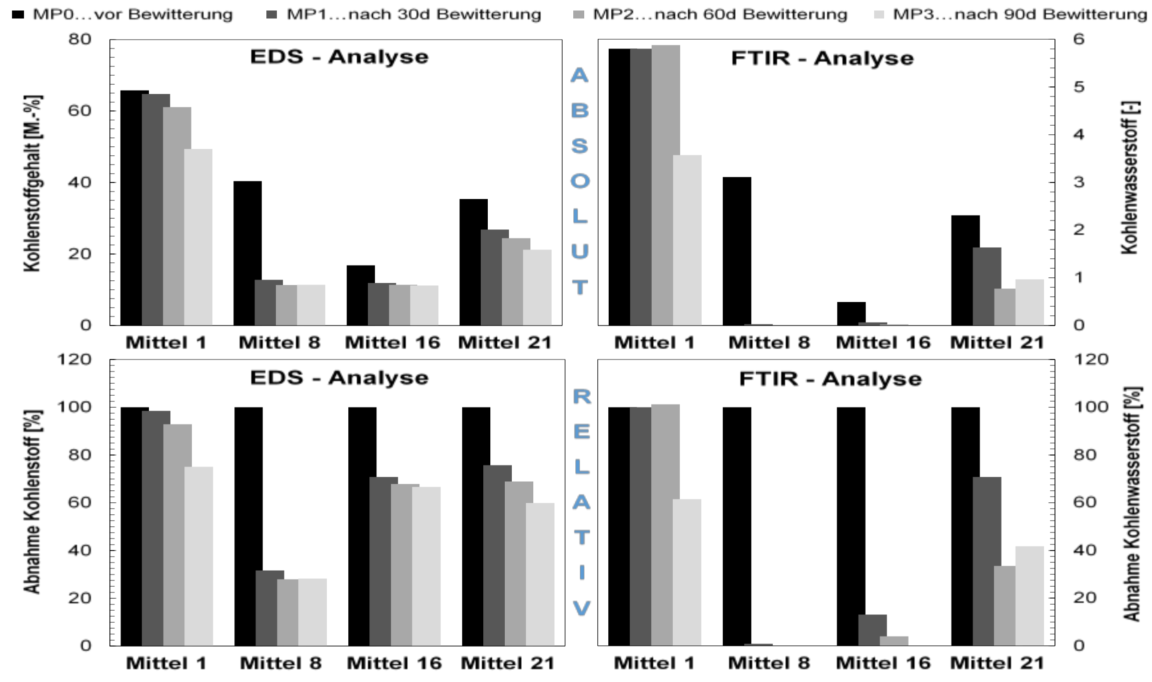


Abb. 3: Vergleich der EDS-Analyse (l.) und der FTIR-Analyse (r.) der Proben aus VR I (Variation der Hydrophobierungsmittel); Absolutwerte (o.) und Relativwerte bezogen auf MP0 (u.)

Bei VR I sind bei beiden Analyse-Methoden deutliche Unterschiede bezüglich der Auftragsmengen der verschiedenen Hydrophobierungsmittel zu erkennen (Schwarze Balken). Bei Mittel 1 konnten die höchsten Auftragsmengen detektiert werden, gefolgt von Mittel 8 und 21. Dabei ist zu bedenken, dass sowohl Mittel 1 als auch Mittel 8 auf Basis von Silan/Siloxan bestehen und dennoch große Unterschiede in der Auftragsmenge festgestellt wurden. Das Mittel 16 (Natursteinimprägnierung) besaß die geringste Auftragsmenge. Beide Messmethoden zeigten die gleichen Tendenzen.

Während der Bewitterung sind ebenfalls deutliche Differenzen in den Abnahmen der unterschiedlichen Hydrophobierungsmittel zu erkennen (Abbildung 3, Diagramme unten). Das Mittel 1 zeigt bis 60 Tagen Bewitterungszeit (MP2) nur eine geringfügige Abnahme auf der Oberfläche. Alle anderen Hydrophobierungsmittel wurden bereits nach 30 Tagen Bewitterung stark abgebaut. Dieses Ergebnis deckt sich ebenfalls mit den Fotos der Oberflächen (Abbildung 2). Eine beginnende helle Verfärbung ist bei Mittel 1 erst bei MP3 (90 Tage Bewitterung) sichtbar, während diese bei den anderen Mitteln bereits nach 30 Tagen Bewitterung (MP1) zu erkennen waren. Beide Messmethoden zeigen auch hier die gleichen Tendenzen. Während allerdings bei der EDS noch Mittel detektiert wurden, sind diese bei der FTIR nicht mehr bzw. in wesentlich geringeren Mengen sichtbar. Dies kann mit den unterschiedlichen Messtiefen der beiden Analyse-Methoden begründet werden. Die Eindringtiefe der Strahlung bei der FTIR-Analyse ist sehr gering, wohingegen energiereiche Elektronen beim EDS-Verfahren mehrere µm eindringen können.

3.2. Variation der Auftragsmenge (VR II)

In den Abbildungen 4 und 5 sind die Fotos der Probeoberflächen und die dazugehörigen Analysen (EDS und FTIR) aus VR II vergleichend gegenübergestellt.

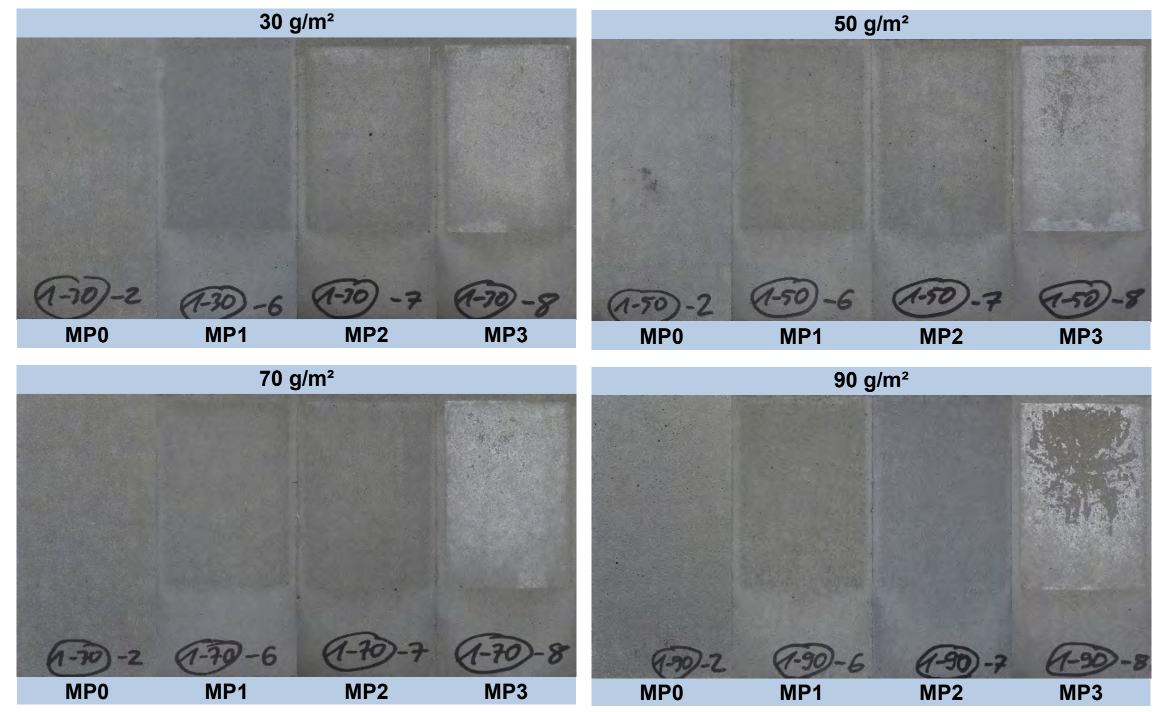


Abb. 4: Oberflächenfotos der Probekörper der Versuchsreihe II: Variation der Auftragsmenge (30, 50, 70 und 90 g/m²); deutliche Verfärbungen nach drei Monaten künstlicher Bewitterung

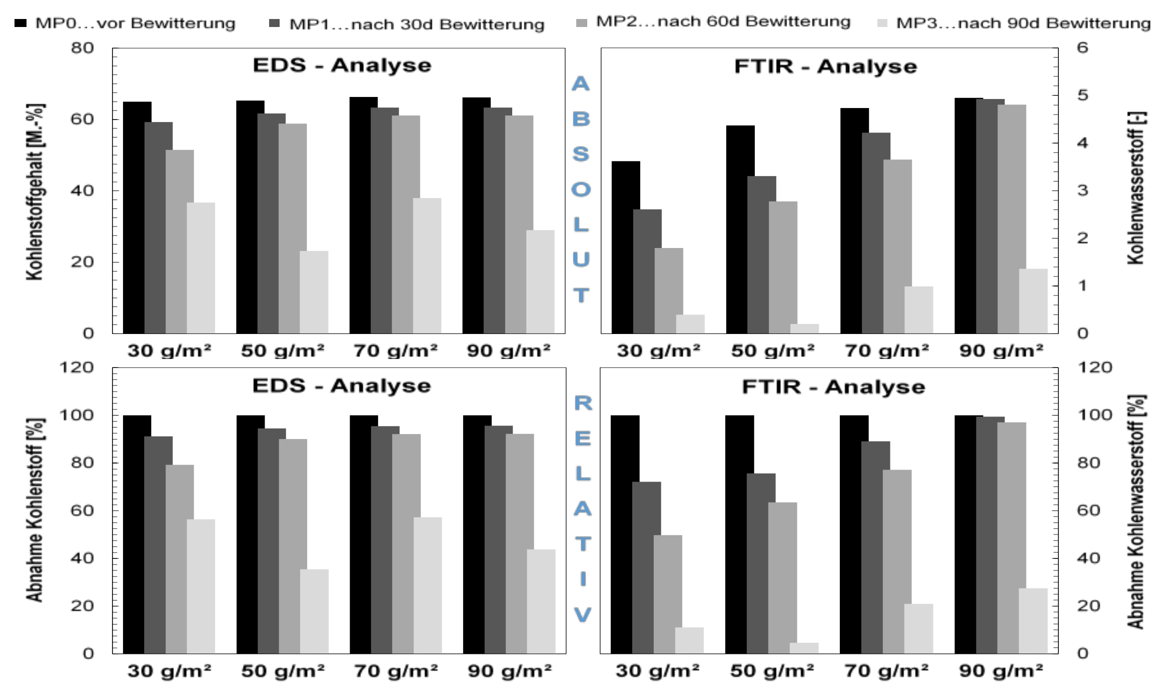


Abb. 5: Vergleich der EDS-Analyse (l.) und der FTIR-Analyse (r.) der Proben aus VR II (Variation der Auftragsmengen); Absolutwerte (o.) und Relativwerte bezogen auf MP0 (u.)

Bei Versuchsreihe II erfolgten die Messungen am Mittel 1 in Abhängigkeit der Auftragsmengen. Auch hier sind bei beiden Messmethoden grundsätzlich die gleichen Tendenzen zu erkennen. Während aber beim EDS-Verfahren vor der Bewitterung (MP0) bei allen Auftragsmengen etwa gleich große Mengen an Hydrophobierungsmittel gemessen wurden (etwa 60 M.-%), konnten bei der FTIR-Analyse bei diesem Messpunkt bereits unterschiedliche Gehalte bestimmt werden. Hier scheint das Hydrophobierungsmittel mit geringerer Auftragsmenge immer tiefer in die Probe eingedrungen zu sein, so dass im Oberflächennahen Bereich nicht mehr hohe Mengen detektiert werden können. Da die FTIR-Methode nicht so tief in die Probenoberfläche eindringt wie das EDS-Verfahren, sind bei dieser Messmethode solche Unterschiede in Abhängigkeit der Auftragsmenge zu erkennen. Zur Bestätigung dieser Annahmen können die EDS-Messungen mit einer niedrigeren Spannung am REM (5 bis 10 kV anstelle 25 kV) wiederholt werden. Solche weiterführenden Messungen sind im Zuge des Projektes geplant.

Bis zum Alter von 60 Tagen Bewitterung (MP2) nimmt das Hydrophobierungsmittel mit sinkender Auftragsmenge stärker ab. Erst bei 90 Tagen Bewitterung (MP3) sind erhebliche Schwankungen unabhängig von der Auftragsmenge zu erkennen. Bei Betrachtung der Fotos in Abbildung 4 ist ersichtlich, dass bei allen Auftragsmengen bis zum MP2 (60 Tage Bewitterung) keine signifikanten Verfärbungen auftreten. Erst bei MP3 bildeten sich deutliche Weißfärbungen aus. Mit steigender Auftragsmenge werden diese Verfärbungen bei MP3 intensiver. Es stellte sich heraus, dass sich mit höherer Auftragsmenge auf der Probenoberfläche regelrecht eine Schicht mit Hydrophobierungsmittel gebildet hat. Da die Probenfeuchte mit 10 M.-% in dieser Serie sehr hoch ist, konnte das Hydrophobierungsmittel wesentlich schlechter eindringen. Nach 90 Tagen Bewitterung ist diese Schicht bei der Auftragsmenge von 90 g/m² regelrecht abgeblättert. Dementsprechend gibt es an dieser Stelle zwei Gründe für die helle Verfärbung. Bei der geringen Auftragsmenge (30 g/m²) sind in erster Linie die Ausblühungen vom

Portlandit sichtbar, während bei den höheren Auftragsmengen infolge der Verwitterung der gebildeten Schicht die helle Verfärbung noch zusätzlich verstärkt wird.

3.3. Variation der Probenfeuchte (VR III)

In den Abbildungen 6 und 7 sind die Fotos der Probeoberflächen und die dazugehörigen Analysen (EDS und FTIR) aus VR III vergleichend gegenübergestellt.

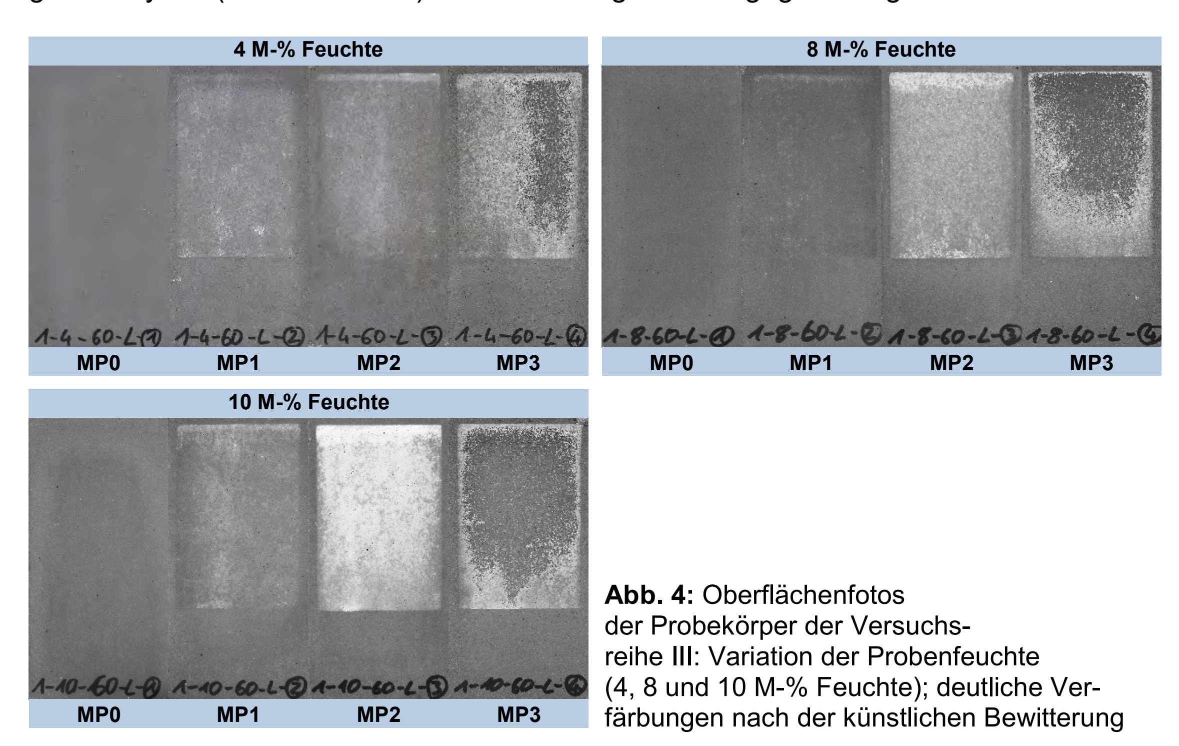


Abb. 4: Oberflächenfotos der Probekörper der Versuchsreihe III: Variation der Probenfeuchte (4, 8 und 10 M-% Feuchte); deutliche Verfärbungen nach der künstlichen Bewitterung

Abb. 7: Vergleich der EDS-Analyse (l.) und der FTIR-Analyse (r.) der Proben aus VR III (Variation der Probenfeuchte); Absolutwerte (o.) und Relativwerte bezogen auf MP0 (u.)

In dieser Versuchsreihe wurde bei unterschiedlichen Feuchtegehalten der Betonprobe die gleiche Menge an Hydrophobierungsmittel (60 g/m²) aufgetragen. Es zeigte sich, dass mit steigenden Feuchtegehalten der zu hydrophobierenden Betonproben die in Kapitel 3.2 beschriebene Schichtbildung des Hydrophobierungsmittels zunimmt. Die Fotos in Abbildung 4 zeigen allerdings auch, dass bei trockenen Proben (4 M.-%, o.I.) bereits nach 30 Tagen Bewitterung (MP1) helle Verfärbungen auftreten. Der Grund dafür lag vermutlich darin, dass die Auftragsmenge für diese trockene Betonfläche zu gering war. Das Mittel drang vermutlich ins tiefere Betongefüge ein, es war allerdings nicht mehr ausreichend Material im oberflächennahen Bereich verblieben. Diese Annahme wird durch die beiden Analysemethoden bestätigt. Bei der in tiefere Schichten gehenden EDS-Analyse wurde bei MP3 noch über 60% des Hydrophobierungsmittels gemessen, während die oberflächennahe FTIR-Analyse bei diesem MP nur noch 10% des anfänglich detektierten Hydrophobierungsmittels erfasste.

4. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wird gezeigt, dass die beiden Analysemethoden *Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS)* und *Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR)* zur Charakterisierung der Wirksamkeit und Beständigkeit von Hydrophobierungsmitteln geeignet sind. Allerdings muss bei vergleichender Bewertung der Messergebnisse die Eindringtiefe des jeweiligen Messverfahrens in die zu messende Oberfläche Beachtung finden.

Die Wirksamkeit und auch die Beständigkeit der Hydrophobierungsmittel hängen vor allem von ihrem Eindringverhalten in das zu schützende Medium ab, wobei hier vor allem die Probenfeuchte und die Auftragsmenge eine entscheidende Rolle spielen. Des Weiteren müssen die Hydrophobierungsmittel auf die Gefügestruktur des jeweiligen Betons abgestimmt werden (das Mittel 1 wurde speziell für die sehr dichten Betonproben entwickelt). Zur Beurteilung des Eindringverhaltens von Hydrophobierungsmitteln sind weiterführende Untersuchungen mittels FTIR-Mikroskopie vorgesehen.

Literatur

[1] **Polster, H.; [et al]:** *Prüfverfahren. Sanierungsgrundlagen Plattenbau,* Institut für Erhaltung und Modernisierung von Bauwerken e.V. – IEMB (Berlin), Fraunhofer IRB Verlag, Stuttgart, 1995.

[2] **Panzer, J.; Hörner, H.-J.; Kropf, A.:** *Hydrophobierungsqualität von flüssigen und pastösen Hydrophobierungsmitteln,* Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen, Brücken- und Ingenieurbau, Heft B 51, Bergisch Gladbach, 2006.

[3] **ÖNorm EN ISO 4892-3, European Standard:** *Kunststoffe - Künstliches Bestrahlen oder Bewittern in Geräten - Teil 3: UV-Leuchtstofflampen,* Österreichisches Normeninstitut, Wien, 2006.

[4] **Ramachandran, V.S.; Beaudoin, J.J.:** *Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology - Principles, Techniques and Applications,* Noyes Publications / William Andrew Publishing, LLC Norwich, New York, U.S.A., 2001.

[5] **Unterberger, S.H.:** *Ein Beitrag zum Abzugsverhalten zwischen zementgebundenen Materialien und Schalhaut,* Dissertation, Universität Innsbruck, Österreich, 2014.

Autoren:

Dr.-Ing. Sandro Weisheit
e-mail: sandro.weisheit@mfpa.de

Materialforschungs- und -Prüfanstalt an der
Bauhaus-Universität Weimar (MFPA)
Coudraystraße 9, 99423 Weimar

Mag. Dr. techn. Seraphin Unterberger
Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Roman Lackner
MSc. BSc. Michael Schmid

Universität Innsbruck, Institut für
Konstruktion und Materialwissenschaften
Techniker Straße 13, A-6020 Innsbruck

Peters, S., Rübner, K., Berger-Tomajer V., Chronz, M., Schnell, A.

Einsatz von RC-Leichtgranulaten für Mörtel in der Denkmalpflege

1. Einleitung

Das Forschungsprojekt „RC-Leichtgranulate“ umfasst die Optimierung des Herstellungsprozesses von Leichtgranulaten aus heterogenen und teilweise feinkörnigen Bau- und Abbruchabfällen und Applikationsuntersuchungen dieser Granulate. Aufgrund der großen Verwertungsdefizite von Mauerwerkbruch im Vergleich zu Betonbruch, wird das Hauptaugenmerk auf den Einsatz von Mauerwerkbruch als Ausgangsmaterial für die Leichtgranulate gelegt. Dabei wird das Rohstoffpotential des Mauerwerkbruchs genutzt, das heißt die chemisch-mineralogische Zusammensetzung des Ausgangsmaterials ist von entscheidender Bedeutung. Die Produktion der Leichtgranulate erfolgt durch einen mehrstufigen Herstellungsprozess mit abschließender thermischer Erhärtung [1,2].

Die Leichtgranulate sollen sowohl im Beton als auch in Spezialmörteln in der Denkmalpflege Anwendung finden. Der vorliegende Beitrag beschäftigt sich mit dem Einsatz von RC-Leichtgranulaten mit Korngrößen kleiner als 2 mm in Restauriermörteln und Steinersatzmassen. In einem ersten Schritt wird eine für Restauriermörtel entwickelte Basismischung mit Natursand [3] im Hinblick auf den Einsatz leichter Gesteinskörnungen modifiziert. Ziel ist es, einen gut verarbeitbaren Leichtmörtel herzustellen, der aber ähnliche Festigkeiten wie die Basismischung erreicht. Die Anforderungen an die Mörtel, die Mischungszusammensetzungen und die Ergebnisse aus den Frisch- und Festmörtelprüfungen werden vorgestellt.

2. Anforderungen an Restaurierungsmörtel

Für Arbeiten an historischen und denkmalgeschützten Objekten ist der Erhalt der Originalsubstanz das oberste Ziel [3]. Daraus lassen sich die mechanischen und bauphysikalischen Anforderungen an die Restaurierungsmörtel ableiten. Um eine Zerstörung oder Reduzierung der Originalsubstanz zu verhindern, sollte die Steinersatzmasse immer eine geringere Festigkeit aufweisen als der Naturstein. Auch das Schwindmaß muss gering sein, um möglichen Rissen vorzubeugen. Dementsprechend muss die Steifigkeit des Mörtels eingestellt werden. Weiterhin spielen Optik und Haptik des Restauriermörtels eine besonders große Rolle. Denn in den meisten Fällen sollen die nachträglich eingebrachten Materialien nicht von den physikalischen und optischen Eigenschaften des Originales abweichen. Eine gute Restaurierung sollte das Gesamterscheinungsbild des Bauwerkes/Kunstwerkes nicht stören. Durch den Einsatz leichter Gesteinskörnungen in Restauriermörteln kann das Eigengewicht der Mörtel minimiert werden. Außerdem lassen sich Natursteine mit geringer Dichte ebenfalls gut ersetzen.

3. Versuchsdurchführung

Versuche mit den Restauriermörteln erfolgten zunächst unter Laborbedingungen, um eine bestmögliche Vergleichbarkeit der verschiedenen in den Mörteln verwendeten Gesteinskörnungen zu schaffen.

3.1. Ausgangsmaterial

Als Ausgangsmaterialien dienten Zement (CEM I 42,5 R), Kalk, Metakaolin, Trassmehl und Kalksteinmehl als Bindemittel beziehungsweise Mehlkorn. Als Gesteinskörnungen wurden die RC-Leichtgranulate, andere leichte Gesteinskörnungen und quarzitische Natursande verwendet. Die in den einzelnen Mischungen eingesetzten Gesteinskörnungen und deren physikalische Eigenschaften sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 1: Vergleich der Rohdichte, Wasseraufnahme, Gesamtporosität und Wasseraufnahme der verwendeten Gesteinskörnung

Bezeichnung	Korngröße [mm]	Rohdichte [g/cm³]	Reindichte [g/cm³]	Gesamtporosität [%]	Wasseraufnahme [%]
RC-Leichtgranulate (RC-LG)	0,5-1,0	1,32	2,69	50,9	11,6
	1,0-2,0	1,06	2,62	59,5	11,0
Blähton (BT)	0,5-1,0	1,78	2,58	31,0	8,3
	1,0-2,0	1,67	2,59	35,5	9,1
Blähglas (BG)	0,5-1,0	0,66	2,41	72,6	40,7
	1,0-2,0	0,49	2,45	80,0	39,7
Sand (Okrilla) (S)	0,1-0,5	2,67	2,67	0,0	0,5
	0,5-1,0	2,65	2,66	0,0	0,4
	1,0-2,0	2,65	2,66	0,0	0,5

3.2. Mörtelmischungen

In Voruntersuchungen wurden Basismischungen für die Restauriermörtel mit Natursand hergestellt [3]. Grundlage dafür ist das folgende konstante volumetrische Verhältnis zwischen Gesteinskörnung, Bindemittel und Wasser:

- 50 Vol.-% Gesteinskörnung
- 20 Vol.-% Bindemittel/Mehlkorn
- 30 Vol.-% Wasser

Die Bindemittel wurden je nach angezielter Festigkeit aus den oben genannten Ausgangsstoffen ausgewählt. Zur Einstellung einer geringeren Festigkeit wurde ein kalkgebundenes System gewählt, für höhere Festigkeiten der Zementgehalt schrittweise erhöht. Als Gesteinskörnungen dienten RC-Leichtgranulate, herkömmlicher Blähton und Blähglas sowie Natursand als Vergleichsmaterial (Tab. 2). Für einen Vergleich der verschiedenen Mörtelmischungen wurde zunächst nur ein zementbasiertes Bindemittelsystem (15 Vol.-% Zement, 4,0 Vol.-% hydraulischer Kalk, 1 Vol.-% Kalksteinmehl) untersucht. Das heißt die einzelnen Gesteinskörnungen wurden substituiert und können somit untereinander verglichen werden.

Tab. 2: Körnungsmatrix der verwendeten Gesteinskörnung

Korngröße / Körnung	0,1-0,5 mm	0,5-1,0 mm	1,0-2,0 mm
1	50 Vol.-%	-	-
2	-	50 Vol.-%	-
3	-	-	50 Vol.-%
4	16,6 Vol.-%	16,6 Vol.-%	16,6 Vol.-%

Das Mischen erfolgte im Mörtelmischer in Anlehnung an DIN EN 196-1 [4]. Für die Mischungen mit den leichten Gesteinskörnungen wurde der zusätzliche Wasserbedarf, dessen Menge als 70% der ermittelten 10-min-Wasseraufnahme berechnet wurde, durch Vornässen der Gesteinskörung berücksichtigt. Dazu wurde die Wasseraufnahme mit Hilfe des Prüfverfahrens zur Wasseraufnahme, Kornrohdichte und Kornfestigkeit leichter Gesteinskörnungen nach dem BVK-Betontechnischen Merkblatt [5] ermittelt.

Das Ausbreitmaß, die Frischmörtelrohdichte und der Luftporengehalt wurden an den Frischmörteln bestimmt. Je Mischung wurden neun 40 mm x 40 mm x 160 mm Prismen hergestellt, die bis zur Prüfung bei 23° C und 50 % relativer Feuchte gelagert wurden. An den Festmörteln erfolgte die Bestimmung der Druck- und Biegezugfestigkeit nach DIN EN 196-1 [4] nach 7 und 28 Tagen sowie des Schwindmaßes und des dynamischen E-Moduls in Anlehnung an die DAfStb-Richtlinie Schutz und Instandsetzung von Betonbauteilen, Teil 4 [6] nach 2, 3, 7, 14, 21, 28, 56 und 91 Tagen.

4. Ergebnisse und Diskussion

Die Rohdichten und Wasseraufnahmen der eingesetzten Gesteinskörnung unterscheiden sich stark (Tab. 1). Der Einfluss dieser Charakteristika spiegelt sich auch in den Frischmörteleigenschaften wieder.

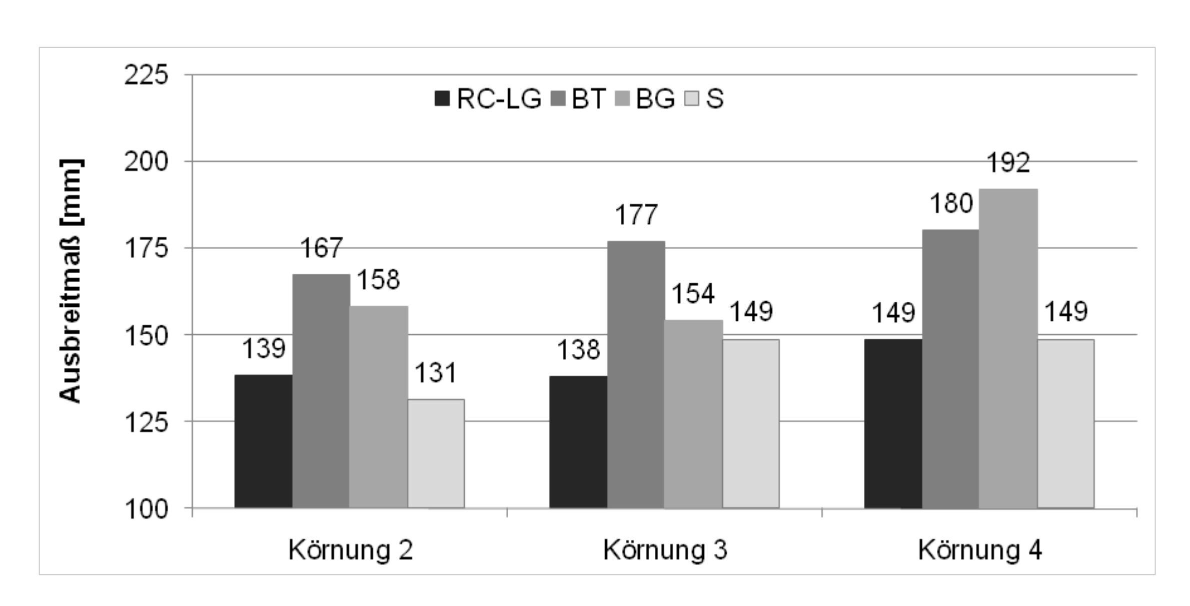


Abb. 1: Vergleich der Ausbreitmaße des Mörtels in Abhängigkeit von der eingesetzten Gesteinskörnung und der gewählten Körnungsmatrix
(Körnung 2: 50 Vol.-% 0,5-1,0 mm; Körnung 3: 50 Vol.-% 1,0-2,0 mm; Körnung 4: 16 Vol.-% 0,1-0,5 mm, 16 Vol.-% 0,5-1,0 mm, 16 Vol.-% 1,0-2,0 mm; RC-LG: RC-Leichtgranulate; BT: Blähton; BG: Blähglas; S: Sand)

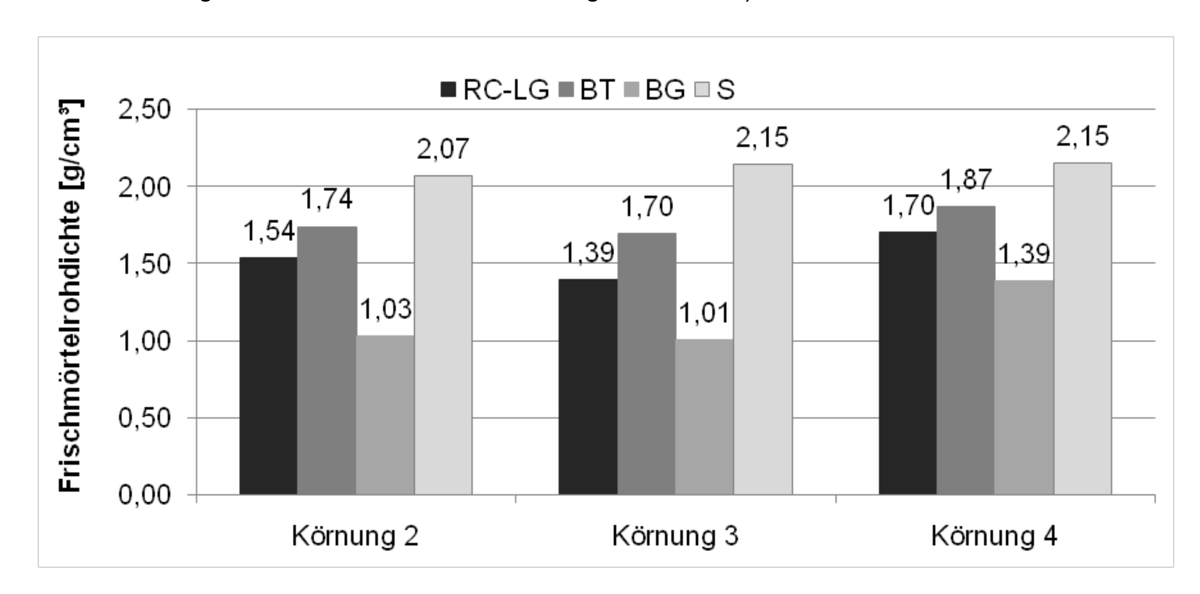


Abb. 2: Vergleich der Frischmörtelrohdichte in Abhängigkeit von der eingesetzten Gesteinskörnung und der gewählten Körnungsmatrix
(Körnung 2: 50 Vol.-% 0,5-1,0 mm; Körnung 3: 50 Vol.-% 1,0-2,0 mm; Körnung 4: 16 Vol.-% 0,1-0,5 mm, 16 Vol.-% 0,5-1,0 mm, 16 Vol.-% 1,0-2,0 mm; RC-LG: RC-Leichtgranulate; BT: Blähton; BG: Blähglas; S: Sand)

Aus Abb. 1 geht hervor, dass das Ausbreitmaß bei der Verwendung von Gesteinskörnungen verschiedener Korngrößen schwankt und das Maximum bei Körnung 4 (gleichmäßige Verteilung der Korngrößen, siehe Tab. 1) erreicht wird. Die Mörtel mit Blähton und Blähglas erreichen jeweils das größte Ausbreitmaß mit Werten zwischen

155 und 192 mm. Für den Einsatz als Restauriermörtel ist jedoch eine steifere Konsistenz erstrebenswert um eine optimale Verarbeitung zu gewährleisten. Die Mischungen mit RC-Leichtgranulaten bzw. Sand erreichen geringere Werte zwischen 131 und 148 mm und sind somit in Bezug auf die Konsistenz besser für einen Restauriermörtel geeignet.
Die Frischmörtelrohdichten (Abb. 2) stehen wie zu erwarten in einem direkten Verhältnis zu den Kornrohdichten. Somit hat der Mörtel mit dem Sand die größte Frischmörtelrohdichte und der Mörtel mit dem Blähglas die geringste. Die Porosität der leichten Gesteinskörnungen führt auch zu einem höheren Luftporengehalt der Mörtel (Abb. 3). Eine Ausnahme stellt die Mischung mit Blähton dar, in der der LP-Gehalt des Mörtels nur geringfügig höher ist als der der Vergleichsmischung mit Sand.
Beim Einsatz von Blähglas traten teilweise starke Entmischungen und ein Sedimentieren des Sandes auf. Ein Grund dafür ist das verwendete Zusatzwasser zum Vornässen der Gesteinskörnung. Das Zusatzwasser wurde bei diesem Mörtel nur teilweise von der Gesteinskörnung aufgenommen. Dies führte zu einem sehr hohen Wassergehalt im Leim des Mörtels. Die Ergebnisse aus den Festmörtelprüfungen des Mörtels mit Blähglas werden deshalb nicht im direkten Vergleich mit den anderen Gesteinskörnungen berücksichtigt. Die Ergebnisse der Frischmörteluntersuchungen deuten auf eine gute Eignung der RC-Leichtgranulate für den Einsatz in Restauriermörteln hin. Mit Hilfe einer Optimierung und Anpassung des Herstellungsprozesses der rezyklierten Leichtgranulate können zudem gezielt vorgegebene Frischmörteleigenschaften, beispielsweise durch Einstellung einer bestimmten Kornrohdichte, erreicht werden.

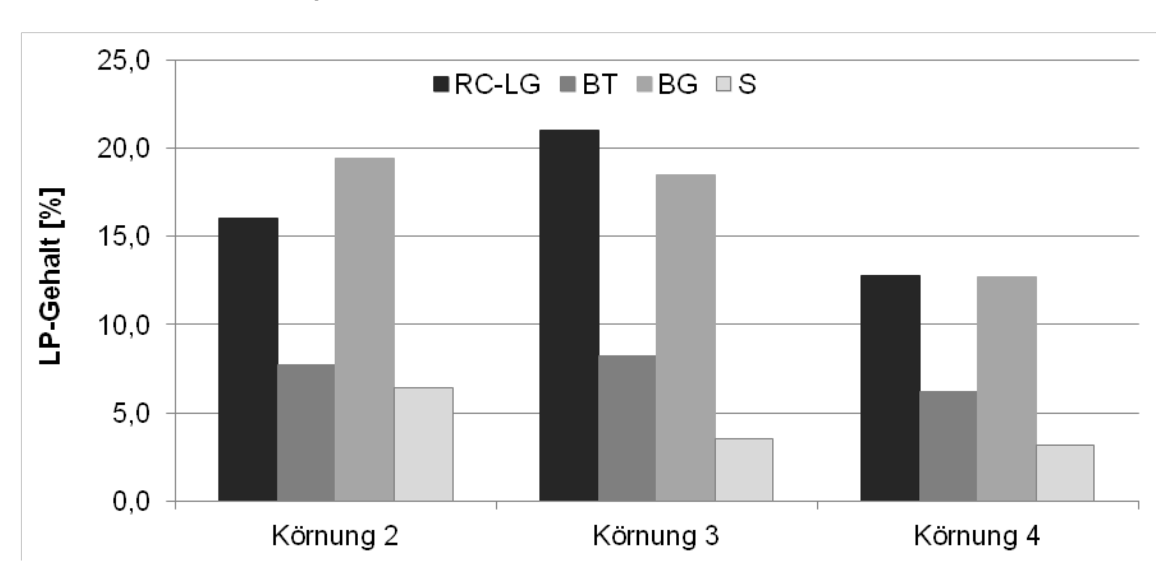


Abb. 3: Vergleich des Luftporengehaltes der Mörtel in Abhängigkeit von der eingesetzten Gesteinskörnung und der gewählten Körnungsmatrix
(Körnung 2: 50 Vol.-% 0,5-1,0 mm; Körnung 3: 50 Vol.-% 1,0-2,0 mm; Körnung 4: 16 Vol.-% 0,1-0,5 mm, 16 Vol.-% 0,5-1,0 mm, 16 Vol.-% 1,0-2,0 mm; RC-LG: RC-Leichtgranulate; BT: Blähton; BG: Blähglas; S: Sand)

Die Festmörteleigenschaften wurden für eine erste Einordnung der Mörtel nach 7 Tagen ermittelt. Die Mörtel mit den leichten Gesteinskörnungen haben Rohdichten zwischen 0,9 g/cm³ und 1,5 g/cm³., die um ca. 0,5 g/cm³ geringer sind als beim Vergleichsmörtel mit Sand.

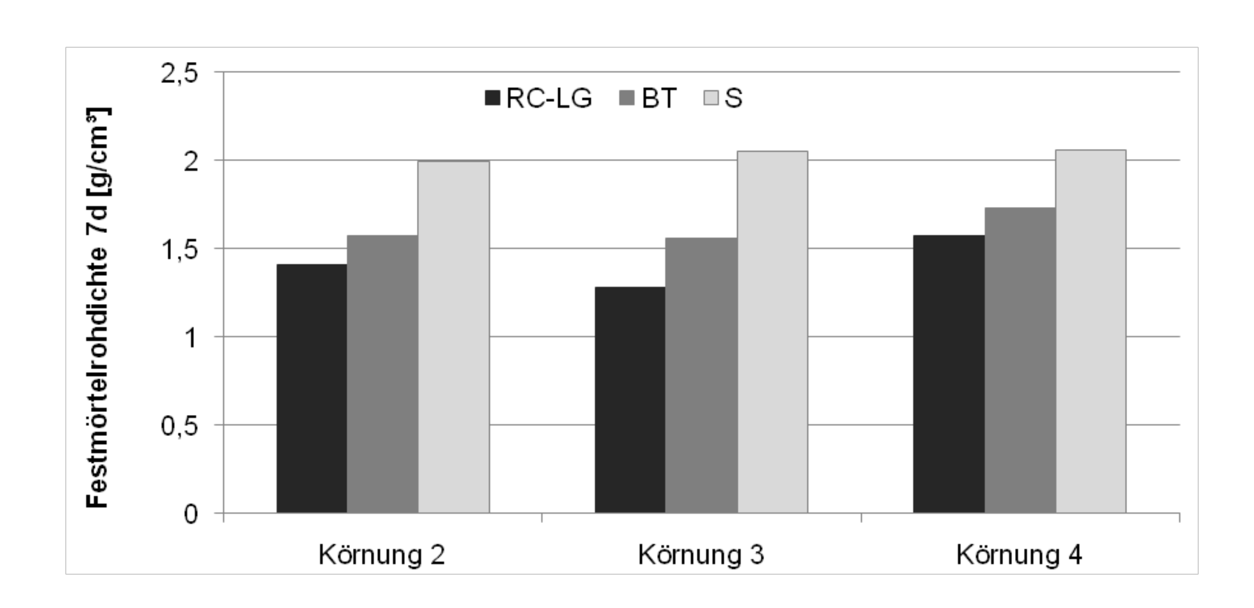


Abb. 4: Vergleich der Festmörtelrohdichte nach 7 Tagen in Abhängigkeit von der eingesetzten Gesteinskörnung und der gewählten Körnungsmatrix
(Körnung 2: 50 Vol.-% 0,5-1,0 mm; Körnung 3: 50 Vol.-% 1,0-2,0 mm; Körnung 4: 16 Vol.-% 0,1-0,5 mm, 16 Vol.-% 0,5-1,0 mm, 16 Vol.-% 1,0-2,0 mm; RC-LG: RC-Leichtgranulate; BT: Blähton; S: Sand)

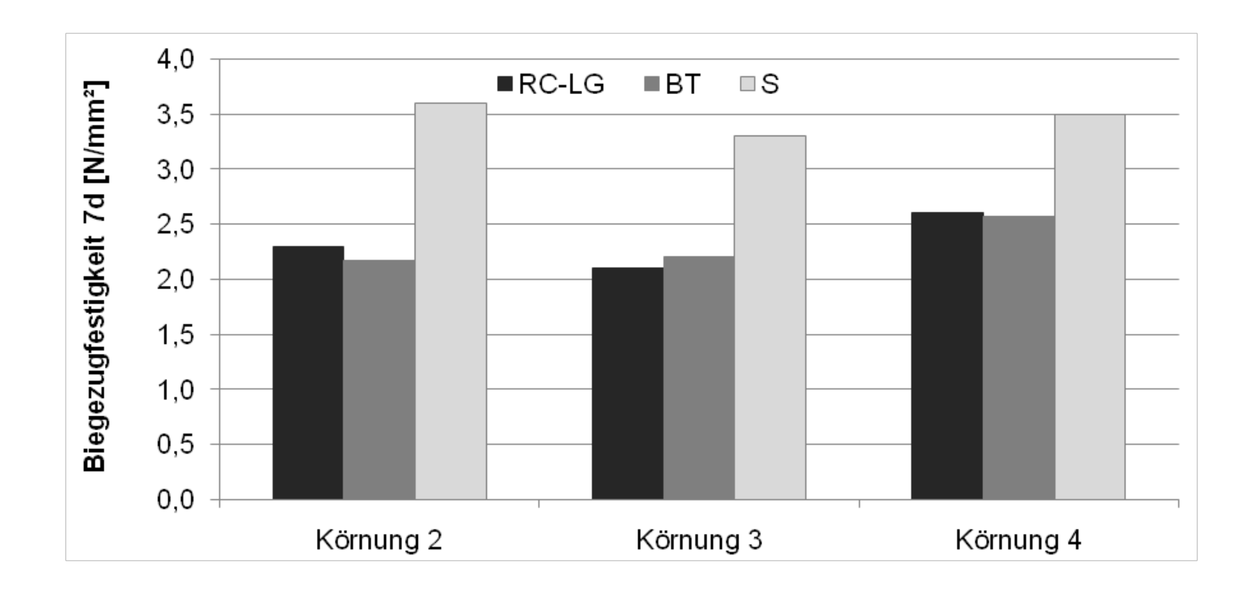


Abb. 5: Vergleich der Biegezugfestigkeit der Mörtelprismen nach 7 Tagen in Abhängigkeit von der eingesetzten Gesteinskörnung und der gewählten Körnungsmatrix
(Körnung 2: 50 Vol.-% 0,5-1,0 mm; Körnung 3: 50 Vol.-% 1,0-2,0 mm; Körnung 4: 16 Vol.-% 0,1-0,5 mm, 16 Vol.-% 0,5-1,0 mm, 16 Vol.-% 1,0-2,0 mm; RC-LG: RC-Leichtgranulate; BT: Blähton; S: Sand)

Die an den Mörteln mit unterschiedlichen Körnungen ermittelten Druck- und Biegezugfestigkeiten sind in Abb. 5 und 6 dargestellt. Dabei weisen die Mörtel mit den leichten Gesteinskörnungen etwas geringere Biegezug- und Druckfestigkeiten auf als die Mör-

tel mit Sand. Die Festbetonrohdichte der Mörtel mit RC-Leichtgranulaten liegt in einer vergleichbaren Größenordnung wie die Rohdichte der Mörtel mit Blähton als leichte Gesteinskörnung.

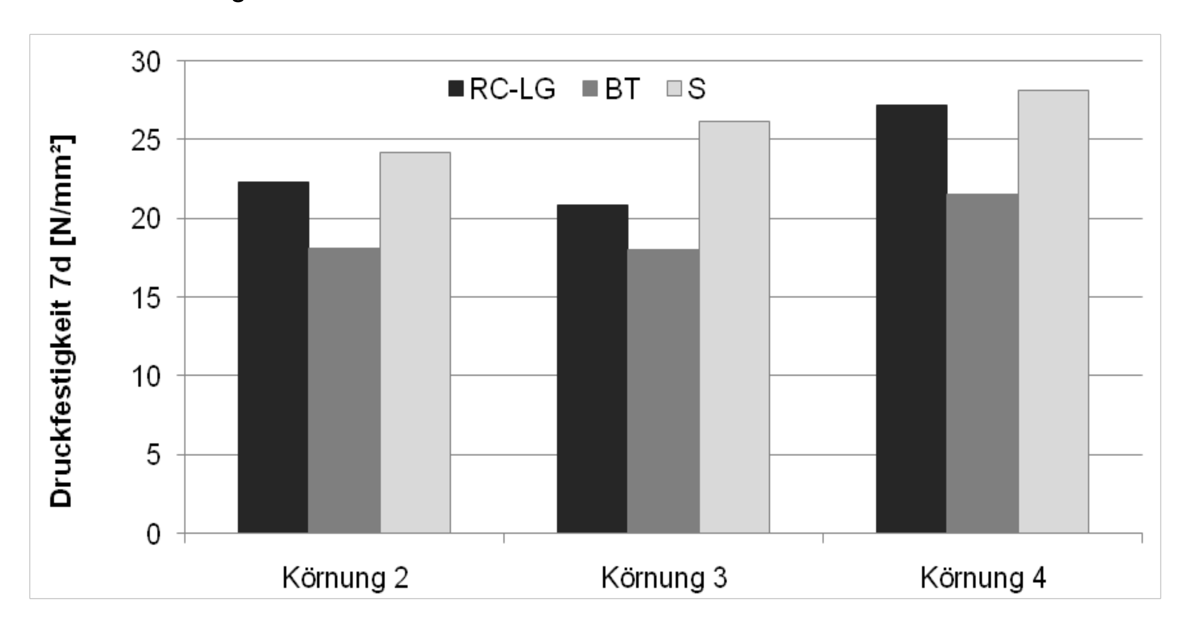


Abb. 6: Vergleich der Druckfestigkeit der Mörtelprismen nach 7 Tagen in Abhängigkeit von der eingesetzten Gesteinskörnung und der gewählten Körnungsmatrix (Körnung 2: 50 Vol.-% 0,5-1,0 mm; Körnung 3: 50 Vol.-% 1,0-2,0 mm; Körnung 4: 16 Vol.-% 0,1-0,5 mm, 16 Vol.-% 0,5-1,0 mm, 16 Vol.-% 1,0-2,0 mm; RC-LG: RC-Leichtgranulate; BT: Blähton; S: Sand)

5. Zusammenfassung

Die Ergebnisse der Untersuchungen an den beschriebenen Mörtelmischungen bilden die Grundlage für weitere Untersuchungen zur Verwendung von RC-Leichtgranulaten feiner Körnung (0-2 mm) in Restauriermörteln. Im Vergleich zu herkömmlichen leichten Gesteinskörnungen, wie beispielsweise Blähton, ließen sich keine Nachteile aufzeigen. Anhand der vorgestellten Ergebnisse kann außerdem gezeigt werden, dass die Frisch- und Festmörteleigenschaften beim Einsatz leichter Gesteinskörnung nicht wesentlich von den Mischungen mit herkömmlichem Sand abweichen und demnach die gewählten Basismischungen mit Substitution der einzelnen Gesteinskörnung geeignet sind für einen Vergleich mit herkömmlichen Restauriermörteln. Die Rohdichten der Mörtel konnten durch den Einsatz von Leichtgranulaten deutlich verringert werden.
Für den weiteren Projektverlauf sind die Herstellung und die Optimierung der Rezepturen von Restauriermörteln/Steinersatzmassen mit den rezyklierten leichten Gesteinskörnungen geplant. Dabei werden die Materialeigenschaften (Phänotyp, Oberflächenhabitus, Mörtelfestigkeit, Bewitterungsbeständigkeit) ermittelt. Durch Praxisapplikationen soll auf die Handhabung des Mörtels eingegangen werden. Dafür werden Natursteingrundkörper gezielt mit Ausbrüchen, Abplatzungen und anderen Fehlstellen versehen und mit Hilfe des entwickelten Mörtels restauriert und deren Verbundkörpereigenschaften untersucht. Anschließend erfolgt ein Dauerhaftigkeits- und Langzeitmonitoring der Restauriermörtel bzw. Steinersatzmassen und der Grundkörper/Mörtel-Verbundsysteme. Den Abschluss bildet die Herstellung einer Praxismischung für ein Restaurierungsprojekt als Demonstration.

Dank

Das Forschungsprojekt „RC-Leichtgranulate“ wird durch die AiF Projekt GmbH im Rahmen des Förderprogramms „Zentrales Innovationsprogramm Mittelstand“ gefördert.

Literatur

[1] Schnell, A.; Rübner, K.; Ludwig, H.-M.: *Herstellung von Leichtgranulaten aus mineralischen Reststoffen für die Anwendung in Leichtbetonen und Mörteln*, Tagungsband der 19. Internationalen Baustofftagung ibausil 2015, Bauhaus-Universität Weimar, 2015, eingereicht

[2] Müller, A., Schnell, A., Rübner, K.: *Die Herstellung von Leichtgranulaten aus Mauerwerkbruch*, Mauerwerk 17, 2013, S. 365-371

[3] Ramge, P.; Kühne, H.-C.; Ünal, M.: *Entwicklung modularer Steinersatzmassen für Instandsetzung und Reprofilierung von Naturstein im denkmalgeschütztem Bereich*, Tagungsband der 18. Internationalen Baustofftagung ibausil 2012, Bauhaus-Universität Weimar, 2012

[4] DIN EN 196-1: Prüfverfahren für Zement – Teil 1: Bestimmung der Festigkeit, Beuth Verlag, Berlin, Mai 2005

[5] BVK-Betontechnische Merkblätter: Prüfverfahren. Wasseraufnahme, Kornrohdichte und Kornfestigkeit leichter Gesteinskörnungen (Leichtzuschläge), Bundesverband Kraftwerksnebenprodukte e.V., Düsseldorf, 2001

[6] Deutscher Ausschuss für Stahlbeton: Schutz und Instandsetzung von Betonbauteilen (Instandsetzungs-Richtlinie), Teil 4: Prüfverfahren, Beuth-Verlag, Berlin, Oktober 2001

Ansprechpartner:

Sarah Peters, M. Eng. sarah.peters@bam.de
Dr. Katrin Rübner
BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
Unter den Eichen 87

12205 Berlin

Dipl.-Rest. (FH) Vanessa Berger-Tomajer
Mathias Chronz
OPUS Denkmalpflege GmbH
Helmholtzstraße 2-9

10587 Berlin

Dipl.-Ing. Alexander Schnell
Bauhaus-Universität Weimar
F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde
Coudraystraße 7

99423 Weimar

Märkl. V., Stephan. D. A.

Freisetzungsverhalten von organischen und anorganischen Bestandteilen aus Feinstzementsuspensionen für Nachverpressungen

1. Einleitung

Feinstzementsuspensionen werden als Injektionen eingesetzt um schwer erreichbare Bauwerke, die in zeitweisem oder ständigem Kontakt mit Wasser stehen, wie beispielsweise Tunnel, abzudichten oder den Baugrund zu stabilisieren. Da Feistzementsuspensionen direkt in den Boden oder das Mauerwerk eingebracht werden, besitzen sie von Normzementen abweichende Zusammensetzungen und Eigenschaften. So kommen wesentlich höhere Wasser-Zement-Werte im Bereich von 0,7 bis 8,0 zur Anwendung, was eine gute Fließfähigkeit und optimale Einbringung im Anwendungsfall garantiert [1, 2]. Um dennoch stabile Suspensionen zu erhalten, werden Zusatzmittel wie Stabilisierer und Fließmittel in hochdosierten Mengen eingesetzt [3]. Bedingt durch das Einsatzfeld sind Feinstzementsuspensionen in permanentem Kontakt mit stehendem und/ oder drückendem Wasser wodurch anorganische und organische Inhaltsstoffe an die Umwelt abgeben werden können. Weiterhin sind sowohl Zement als auch Beton Massenprodukte, wobei letzterer in Mengen von über 10 Mrd.t jährlich hergestellt wird. Davon enthalten etwa 80 bis 90 % Zusatzmittel, was einem jährlichen Verbrauch von etwa 6 Mio.t entspricht [4]. Auch in der Bauindustrie steigt das Bewusstsein für den möglichen Umwelteinfluss dieser Materialien. Zusatzmittel wie z.B. Naphthalinsulfonate werden nicht nur in der Zementindustrie eingesetzt, sondern auch als Hilfsmittel bei der Herstellung von Azofarbstoffen [5] und als Verflüssiger und Benetzungsmittel in der Textil- und Papierindustrie [6]. Naphthalinsulfonate und allgemein aromatische Sulfonate sind sehr mobil in aquatischer Umgebung und stellen dementsprechend ein mögliches ökotoxikologisches Risiko dar. Zwar werden diese Verbindungen seit langem für viele unterschiedliche Anwendungen eingesetzt, dennoch ist wenig über ihr Verhalten in der Umwelt bekannt [7]. Ebenso werden europäische und deutsche Bestimmungen bezüglich dem Umwelteinfluss von Baustoffen zusehends strenger [8]. Somit besteht mehr und mehr die Notwendigkeit das Auslaugverhalten von umweltrelevanten Substanzen aus zementgebundenen Baustoffen die im Kontakt mit Wasser stehen zu untersuchen. Hierbei sind sowohl anorganische als auch organische Bestandteile, besonders im Hinblick auf Zusatzmittel, von Interesse. Genaue Kenntnisse über entsprechende Auslaugpotentiale sind von ökologischem und ökotoxikologischem Interesse und ermöglichen eine Einstufung von entsprechenden Baustoffen hinsichtlich ihrer Umweltverträglichkeit.
Diese Studie untersucht den Einfluss verschiedener Fleißmittelmengen und Vorlagerungszeiten auf das Auslaugungsverhalten von Feinstzementsuspensionen. Dabei wurde die Auslaugung der anorganischen Spezies mittels Ionenchromatographie (IC) und optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) untersucht. Das Auslaugverhalten der organischen Spezies wurde über die Bestimmung des gesamtorganischen Kohlenstoffs (TOC) durchgeführt und durch Berechnung des Auslaugverhaltens ergänzt. Für alle Auslaugversuche wurde der Standversuch angelehnt an die entsprechende DAfStb-Richtlinie [9] verwendet.

2. Materialien und Methoden

Alle Versuche wurden mit einem Feistzement auf der Basis von Portlandzement mit einem Wasser/Zement-Wert von 0,5 durchgeführt. Ein auf Naphthalin- und Melaminsulfonat basierendes Fließmittel wurde verwendet, wobei die angegebene Wirkstoffmenge auf den Zementgehalt bezogen ist. Nähere Angaben zu den Mischungszusammensetzungen sind in Tab. 1 zu finden. Für die Mischungen wurde entmineralisiertes Wasser mit dem Fließmittel für 30 s bei 7000 U/min mit einem Ultra Turrax gemischt. Anschließend wurde der Zement zugegeben und nochmals für 3 min gemischt.

Tab. 1: Mischungszusammensetzung und Probenkonditionierung

Mischung	Vorlagerungszeit [d]	Fließmittelmenge [M.-%]
P1-0.5	1	0.5
P56-0.5	56	0.5
P1-1.5	1	1.5

Die chemische Zusammensetzung des Zements gemessen mittels RFA ist in Tab. 2 dargestellt.

Tab. 2: Chemische Zusammensetzung des verwendeten Feinstzements

Parameter	M.-%
SiO_2	22,66
Al_2O_3	4,08
Fe_2O_3	1,47
CaO	66,46
MgO	0,87
SO_3	2,58
K_2O	0,85
Na_2O	0,02
TiO_2	0,21
LOI	0,90

Als Eluent wurde in allen Versuchen entmineralisiertes Wasser bei einem Flüssigkeits/Feststoffverhältnis von 80 l/m^2 verwendet. Auslaugversuche wurden nach [9] an Kleinstwürfeln (Kantenlänge = 20 mm) durchgeführt. Die Würfel wurden entweder nach 24 Stunden Aushärten direkt ausgelaugt oder doppelt mit PE-Folie umwickelt und bei 20°C/ 99% rF für 56 Tage gelagert. Das Eluat wurde vollständig nach 1, 3, 7, 16, 32 und 56 Tagen gewechselt. An den Eluaten wurde der pH-Wert und die elektrische Leitfähigkeit (SevenGo Duo Pro. Mettler Toledo) gemessen. Konzentrationen an Anionen (SO_4^{2-}) und Kationen (Al, Ca, K, Na, und Si) wurden mittels IC (Ioncromatograph 761 Compact von Methrom) und ICP-OES (SPECTRO) bestimmt. TOC und DOC Messungen wurden mit einem Shimadzu TOC-L durchgeführt, wobei die Proben für DOC, IC und ICP-OES Messungen filtriert wurden (Maschenweite 0,45 µm). Für TOC, DOC und

ICP-OES Messungen wurden die Proben mit HCl auf einen pH von 2 angesäuert. Alle Proben wurden um den ermittelten Blindwert korrigiert.

3. Ergebnisse und Diskussion

Die jeweils nach dem Eluatwechsel gemessene elektrische Leitfähigkeit und der entsprechende pH-Wert sind in Abb. 1 dargestellt. Nicht nur die Dauer der Auslaugschritte, sondern auch die Konzentration und das Auslaugverhalten der Ionen in der Porenlösung haben einen Einfluss auf die Auslaugung der Ionen und somit auf den pH-Wert und die elektrische Leitfähigkeit. Dadurch, dass die ersten zwei Eluatwechsel zeitlich sehr eng abfolgen, fällt der pH-Wert sowie auch die elektrische Leitfähigkeit ab. Daraufhin steigen beide an oder erreichen ein Plateau bei einem konstanten Wert, was wiederum mit den längeren Auslaugintervallen und dem längeren freisetzen der anorganischen Spezies einhergeht. Durch die weiter fortgeschrittene Hydratation der länger vorgelagerten Proben sind auch mehr Ionen in der Porenlösung freigesetzt, dadurch steigen die elektrische Leitfähigkeit und der pH-Wert auch in den Eluaten an.

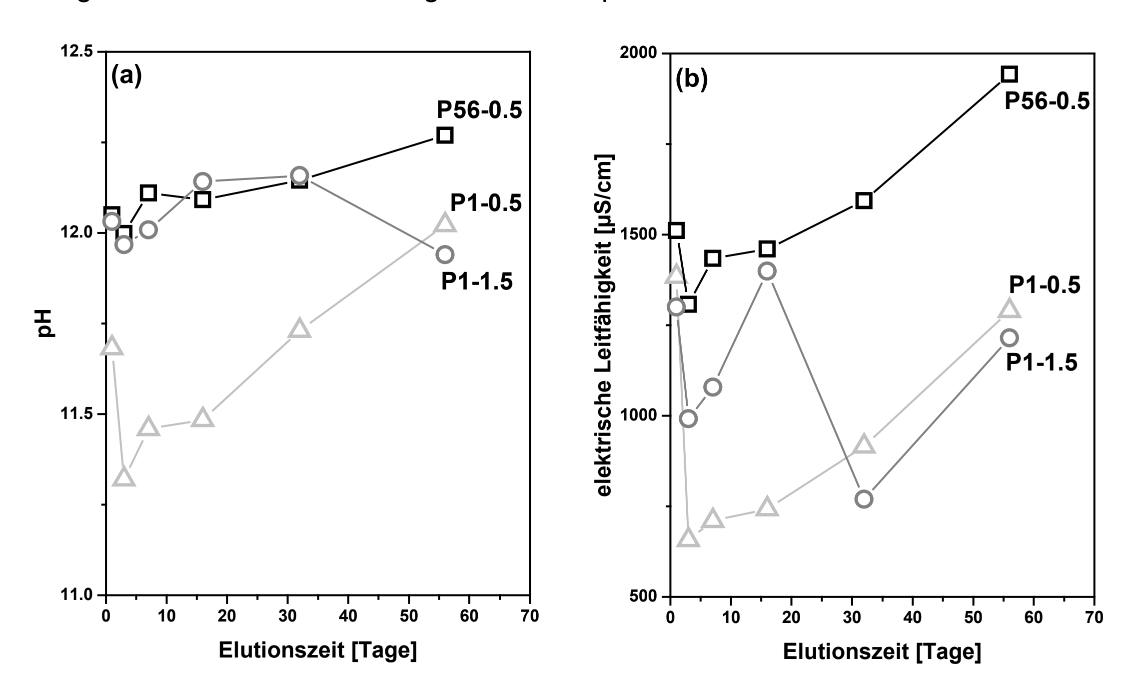


Abb. 1: pH (a) und elektrische Leitfähigkeit (b) der Eluate

Das Auslaugen kann als komplexes Zusammenspiel von fortschreitender Hydratation, d.h. Bildung von Hydratphasen und teilweise Einbinden der Ionen in die Zementsteinmatrix auf der einen Seite und des chemischen Angriffs durch den Eluenten von außen auf der anderen Seite gesehen werden. Daher sind die Inonenkonzentrationen im Eluat von besonderem Interesse (siehe Abb. 2). Die Menge an auslaugbaren Ionen steht in engem Zusammenhang mit der Verfügbarkeit der Ionen (in der Porenlösung und der Zementsteinmatrix) und der Dauer der Elutionsschritte. Die Ionenkonzentrationen der meisten Hauptelemente sinken nach dem ersten Auslaugschritt ab, was auf eine langsamere Auslaugrate oder Sorptionseffekte hindeutet. Mit länger andauernden Elutionsschritten stellt sich im Eluat eine Gleichgewichtskonzentration ein, was auf den stei-

genden Hydratationsgrad mit steigendem Probenalter zurückzuführen ist. Unter der Annahme einer diffusionsgesteuerten Auslaugung der anorganischen Spezies, kann die Gesamtfreisetzung $E_{56,i}$ über den Testzeitraum mit Hilfe von Gleichung 1 und 2 berechnet werden.

$$E_i = c_i \frac{V}{A} \quad (1)$$

$$E_{56.i} = \sum_{i=1}^{6} E_i \quad (2)$$

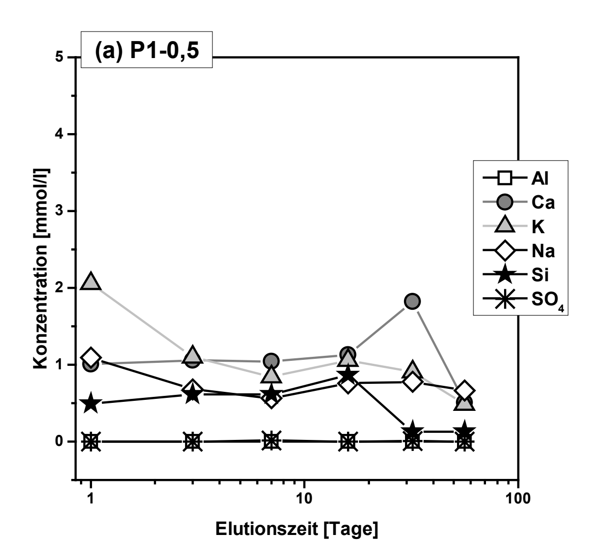
Dabei ist c_i die Konzentration der Ionen nach jedem Eluatwechsel, V das Volumen des Eluenten und A die Oberfläche der Probe. In Tab. 3 ist die Gesamtfreisetzung $E_{56,i}$ der Hauptelemente aufgelistet.

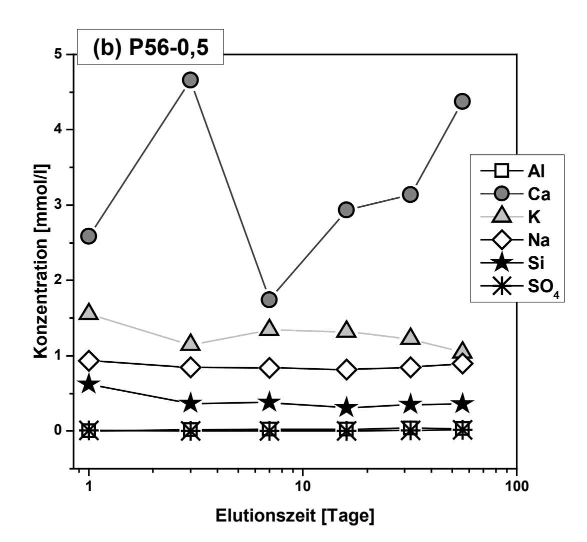
Tab. 3: Gesamtfreisetzung $E_{56.i}$ der Hauptelemente in [mmol/m²]

Mischung	Al	Ca	Cl^-	K	Na	Si	SO_4^{2-}
P1-0,5	0,176	525,105	5,534	516,018	363,122	226,933	1,777
P56-0,5	11,047	1554,095	13,253	610,102	412,946	191,404	3,695
P1-1,5	14,181	1079,496	13,831	572,909	476,546	372,107	6,123

Die Auslaugung der anorganischen Spezies aus hydratisierten zementären Proben beginnt, sobald die Probe in Kontakt mit dem Eluenten steht. Die Auslaugung kann sowohl an der äußeren als auch an der inneren Oberfläche, dem Porensystem, stattfinden. Unterschiedliche Ionenkonzentrationen und somit variierende chemische Zusammensetzungen lassen Konzentrationsgradienten entstehen, diese wirken als treibende Kraft im Auslaugprozess. Zunächst wird die Oberfläche der Probe ausgelaugt und nicht eingebundene Ionenspezies werden ausgewaschen (wash-off). Anschließend erfolgen ein Transport der Ionen vom Probeninneren nach außen und schließlich eine Diffusion in den Eluenten. Die verbleibende Probenzone ist verarmt an löslichen Hydratationsprodukten bzw. Ionen. So verschiebt sich das chemische Gleichgewicht, und es entsteht eine sich stetig verschiebende Auflösungs- und/oder Ausfällungszone an anorganischen Spezies und Hydratationsprodukten. Weiterhin verschiebt sich die verarmte Zone ins Innere der Probe, wo dieser Prozess von neuem beginnt.

Verglichen mit der 1 Tag vorgelagerten Probe, weißt die 56 Tage vorgelagerte Probe bis auf die Si-Konzentration eine höhere Auslaugung aller Ionen auf. Da Portlandit ($Ca(OH)_2$) mit 1,17 g/l relativ gut löslich in Wasser ist, dürfte dies die Erklärung für die höhere Auslaugung und auch den höheren pH-Wert sein. Untersuchungen von Faucon [10] haben gezeigt, dass durch das in Lösung gehen von Portlandit das chemische Gelichgewicht beeinflusst wird, wodurch lokale Erhöhungen von SO_4^{2-} zur Ausfällung von sekundärem Monosulfoaluminat und AFt führen können. Ebenso kann nach dem lokalen Auflösen von Portlandit Calzium aus den bereits gebildeten C-S-H-Phasen ausgelaugt werden. Weiterhin besteht die Möglichkeit des Auswaschens von nicht bereits in Hydratphasen eingebunden Ionen, speziell von Alkalien. Die niedrigen Al-konzentrationen (0,1 bis 1,0 mmol/l) sind ein Charakteristikum von Portlandzementsystemen. Zwar ist die Aluminatphase des Zements (C_3A) besonders reaktiv, jedoch wird die Reaktion innerhalb der ersten Minuten durch den im Zement enthaltenen Sulfatträger unterbunden und erst zu späteren Zeiten fortgesetzt. Das gelöste Al wird in Abhängigkeit der zur Verfügung stehenden Menge an SO_4^{2-} in Ettringit eingebunden wobei





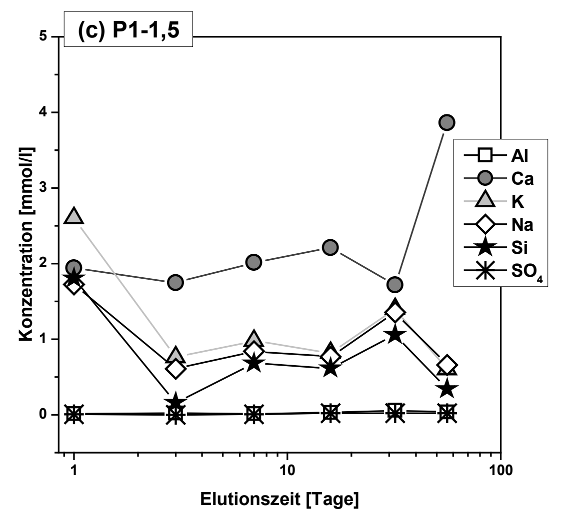


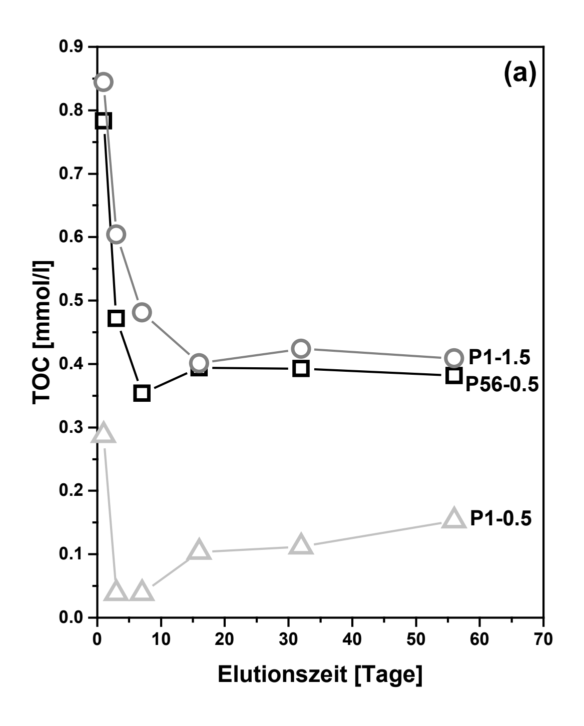
Abb. 2: Konzentration der Hauptelemente in den Eluaten

die Ettringitbildung selbst in den ersten beiden Tagen der Hydratation abgeschlossen ist.
K^+ und Na^+ fungieren als Gegenionen der aktiven Komponente des Fließmittels, d.h. sie sind initialer Bestandteil des Fliessmittles selbst. Im wässrigen Medium werden die Alkalimetalle nicht nur aus dem Zement sondern auch aus dem Fliessmittel gelöst und können in der Porenlösung resp. im Eluat nachgewiesen werden. Entsprechend führt eine höhere Dosierung des Fließmittels zu höheren Konzentrationen an K^+ und Na^+ im Eluat.

In Abb. 3 ist die Auslaugung der organischen Inhaltsstoffe der Eluate dargestellt. Bedingt durch wash-off-Effekte fällt der TOC und der DOC bei allen Systemen innerhalb der ersten drei Elutionsschritte steil ab. Spätere Elutionsschritte zeigen ein stetiges Auslaugverhalten und damit eine diffusionsgesteuerte Auslaugung. Die Probe mit dem höheren Gehalt an Fließmittel (P1-1.5) zeigt auch eine höhere Auslaugung an Organik. Die Probe mit längerer Vorlagerungszeit weist zudem einen höheren TOC und DOC auf. Dies könnte darauf hinweisen, dass der Wirkstoff während der frühen Phase der Hydratation zwar an den Oberflächen der Hydratphasen adsorbiert, jedoch zu späteren Zeiten bedingt durch eine vergleichsweise schwache Bindung an diese ausgelaugt werden kann.

Unter der Annahme, dass auch die Auslaugung der organischen Spezies diffusionsgesteuert ist, kann mit Hilfe von Gleichung 1 und 2 die Auslaugrate J_i berechnet werden (siehe Gleichung 3).

$$J_i = \frac{E_i}{t_i - t_{i-1}} \qquad (3)$$



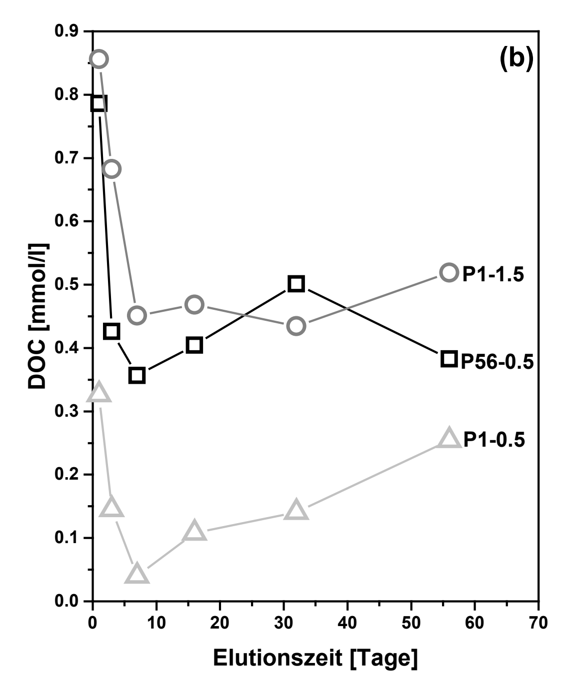


Abb. 3: TOC (a) und DOC (b) der Eluate

Über J_i kann die graphische Ermittlung des Auslaugverhaltens im $\lg J - \lg t$ –Diagramm erfolgen (siehe Abb. 4). Die Steigung der Regressionsgeraden für die Proben P1-1,5 und P56-0,5 liegen im Bereich -0,96 und -1,0. Dies lässt auf wash-off-Effekte der organischen Spezies schließen. Dahingegen gliedert sich die Auslaugung der Probe P1-0,5 klar in zwei Bereiche. Für die ersten drei Elutionsschritte ist ebenso ein wash-off-Verhalten zu erkennen. Jedoch flacht die Regressionsgerade bei den späteren Elutionsschritten erheblich auf -0,14 ab, was auf eine Auflösung des Fließmittels hindeutet. In Tab. 4 ist die Gesamtfreisetzung an organischer Spezies ausgedrückt durch den TOC dargestellt. Es kann festgestellt werden, dass mit längeren Vorlagerungszeiten auch die auslaugbare Menge an Fließmittel steigt. Ebenso kann mit einer höheren Dosierung mehr Fließmittel ausgelaugt werden. Auch zeigt sich, dass zuerst das Fließmittel in die Zementhydratation eingebunden wird und sich an der Partikeloberfläche bzw. der Oberfläche der Hydratationsprodukte adsorbiert, jedoch entsprechend schwach gebunden ist, so dass es nach einem gewissen Fortschritt der Hydratation ausgelaugt werden kann.

Tab. 4: Gesamtfreisetzung $E_{56,TOC}$ der organischen Spezies

Mischung	TOC [mmol/l]
P1-0,5	58,7
P56-0,5	222,1
P1-1,5	253,1

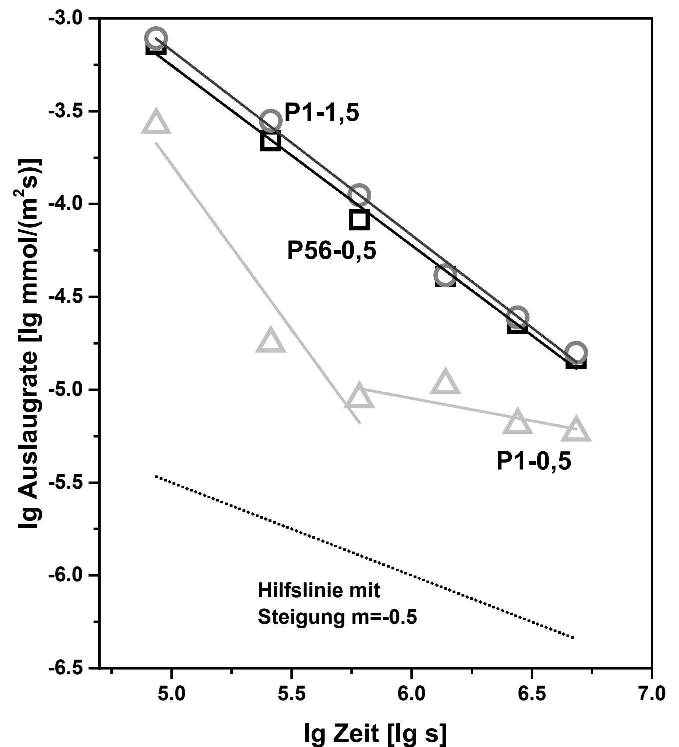


Abb. 4: Graphische Darstellung der Auslaugraten

4. Zusammenfassung

In dieser Studie wurden Zementpasten mit verschiedenen Gehalten an Fleißmittel und verschiedenen Vorlagerungszeiten hinsichtlich organischer und anorganischer Bestandteile ausgelaugt. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Der Verlauf der elektrischen Leifähigkeit und des pH-Werts hängen stark von der Dauer des Elutionsschrittes ab.
- Die Auslaugung ist getrieben durch Konzentrationsgefälle und stellt einen aktiven Prozess dar. Die Auslaugung der Gegenionen der Wirkstoffkomponente des Fließmittels (K^+, Na^+) ist in allen Proben sichtbar. Die 56 Tage vorgelagerte Probe weist ein höheres Freisetzungsverhalten als die 1 Tag vorgelagerte Probe auf.
- Bei der Erfassung der organischen Spezies als Summenparameter TOC und DOC ist eine zweigeteilte Auslaugung zu erkennen. Dabei deuten die ersten Elutionsschritte auf wash-off-Effekte hin, gefolgt von einer diffusionsgesteuerten Auslaugung.
- Des Weiteren war es möglich die Auslaugrate der organischen Spezies zu berechnen. Dabei bestätigte sich die zweigeteilte Auslaugung (wash-off und Diffusion). Ebenso konnte die Gesamtfreisetzung nach 56 Auslaugungstagen berechnet werden, wobei eine höhere Dosierung sowie auch eine längere Vorlagerungszeit zu einer erhöhten Auslaugung führt.

Literatur

[1] B. Schulze, Merkblatt für Einpreßarbeiten mit Feinstbindemitteln in Lockergestein - Teil 1, *Bautechnik*, vol. 79, pp. 499–508, 2002.
[2] B. Schulze, Merkblatt für Einpreßarbeiten mit Feinstbindemitteln in Lockergestein - Teil 2, *Bautechnik*, vol. 79, pp. 589–597, 2002.
[3] C. A. Anagnostopoulos, Effect of different superplasticisers on the physical and mechanical properties of cement grouts, *Constr. Build. Mater.*, vol. 50, no. 0, pp. 162–168, 2014.
[4] N. Schröter and P. Fischer, *Entwicklungen und Trends Bei Betonzusatzmitteln - Vom Dreistoff- zum Mehrstoffsystem*. Verlag Bau+Technik, 2010.
[5] F. T. Lange, M. Wenz, and H. J. Brauch, Trace-level determination of aromatic sulfonates in water by on-line ion-pair extraction/ion-pair chromatography and their behavior in the aquatic environment, *J. High Resolut. Chromatogr.*, vol. 18, pp. 243–252, 1995.
[6] M. J. Cugat, F. Borrull, and M. Calull, An overview of electrophoretic methods for the determination of benzene- and naphthalenesulfonates in water samples, *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 20, pp. 487–499, 2001.
[7] M. C. Alonso and D. Barcelo, Tracing polar benzene- and naphthalenesulfonates in untreated industrial effluents and water treatment works by ion-pair chromatography-fluorescence and electrospray-mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, vol. 400, no. 1-3, pp. 211–231, 1999.
[8] DIBt, Grundsätze zur Bewertung der Auswirkung von Bauprodukten auf Boden und Grundwasser.
[9] DAfStb-Richtlinie, DAfStb-Richtlinie - Bestimmung der Freisetzung anorganischer Stoffe durch Auslaugung aus zementgebundenen Baustoffen. 2005.
[10] P. Faucon, F. Adenot, M. Jorda, and R. Cabrillac, Behaviour of crystallised phases of Portland cement upon water attack, *Mater. Struct.*, vol. 30, no. 8, pp. 480–485, 1997.

Danksagung

Die Autoren danken dem Deutschen Institut für Bautechnik (DIBt), KIWA Deutschland und der Deutschen Bauchemie e.V. für die finanzielle Unterstützung. Weiterer Dank gilt Mathias Primbs und Anja Städtke für die Unterstützung im Labor.

Autoren:

Dipl.-Ing. Veronika Märkl, veronika.maerkl@tu-berlin.de
Prof. Dr. rer. nat. Dietmar Stephan stephan@tu-berlin.de
TU Berlin
Institut für Bauingenieurwesen
FG Baustoffe und Bauchemie
Gustav-Meyer-Allee 25
13355 Berlin

Nguyen, L.; Schmidt-Döhl, F.

Betoninstandsetzung unter Wasser - Mörtelentwicklung und Applikationstechniken

1. Einleitung

Betonbauteile zur Anwendung unter Wasser wurden und werden in großer Anzahl hergestellt und nehmen durch die Offshore-Bautätigkeit weiter zu. Dadurch steigt der Instandsetzungsbedarf. Die aktuellen Instandsetzungsverfahren für senkrechte Betonoberflächen sind mit erheblichen Nutzungseinschränkungen bzw. hohen Kosten verbunden. Wünschenswert wäre ein Verfahren, mit dem Betonoberflächen unter Wasser ohne Trockenlegung des Bauteils bzw. ohne Schalung instandgesetzt werden können.
Die wichtigsten Arbeitsschritte für eine Betoninstandsetzung unter Wasser sind die Entwicklung eines Applikationsverfahrens und die darauf abgestimmte Mörteloptimierung. Dazu wurden Applikationstechniken sowie Mörtelrezepturen erprobt.
Nach den durchgeführten Untersuchungen sind Spritzverfahren für Unterwasseranwendungen nicht geeignet. Mittels Auftragstechnik, bei der bis zum Erstarren ein intensiver Kontakt mit Wasser vermieden wird, sind ausreichende Haftzugfestigkeiten erzielbar. Dies gelingt auch mit im Wesentlichen mineralischen Mörteln.

2. Ausgangssituation

2.1. Anforderungen an den Instandsetzungsmörtel

Ein Instandsetzungsmörtel, der unter Wasser einbaufähig sein soll und sich nicht von der instand zu setzenden Oberfläche ablöst, muss mit einem schnell erstarrenden Bindemittel angemischt werden. Material mit normalen Erstarrungszeiten zementgebundener Baustoffe sind ungeeignet - sie fallen spätestens nach wenigen Minuten von der Betonoberfläche ab.

Ein Mörtel, der unter Wasser aufgebracht werden kann und einen Anfangs-Verbund mit dem Betonuntergrund eingeht, muss

- ein gutes inneres Zusammenhaltevermögen (auch unter Wasser) haben, damit dieser unter Wasser nicht zerfällt
- möglichst schnell erstarren und erhärten nach erfolgter Platzierung
- einen Anfangs-Verbund herstellen, so dass die Struktur vom umgebenden Wasser möglichst unverändert bleibt
- eine ausreichende Haftung zum Untergrund ausbilden
- ausreichend dauerhaft und preiswert sein, damit auch große Flächen mit angemessenen Materialkosten instand gesetzt werden können

An (Zement-)Mörtel werden durch die Regelwerke

- ZTV-ING (Zusätzliche Technische Vertragsbedingungen für Ingenieurbauten) [14]
- RL-SIB (Richtlinie für Schutz und Instandsetzung von Betonbauteilen - Instandsetzungsrichtlinie) [2]
- ZTV-W (Zusätzliche Technische Vertragsbedingungen – Wasserbau) [15]

Anforderungen gestellt. Die Anforderungen der oben genannten Regelwerke gelten nur für den Einsatz über Wasser, doch werden diese Randbedingungen und Anforderungen für die Instandsetzung unter Wasser herangezogen, weil es für den Einsatz unter Wasser keine Regelwerke in Deutschland gibt. Die Richtlinie des American Concrete Institute (ACI) [1] in den USA beschäftigt sich zwar mit der Instandsetzung unter Wasser, doch gibt sie keine konkreten Angaben zu Anforderungen und Prüfungen an.

2.2. Betonuntergründe

Es wurden zwei gleichbleibende Betonsorten für die Betonuntergründe verwendet. Dabei handelte es sich um einen Beton mit der Festigkeitsklasse C12/15 und um einen der Festigkeitsklasse C30/37. Die Abmessungen dieser Betonuntergründe nach DIN EN 1542 [6] betrugen 30 x 30 x 10 cm. Sie werden nach Herstellung mehrere Monate unter Wasser gelagert und vor der Herstellung der Verbundkörper sandgestrahlt. Das Sandstrahlen an den zuvor aus dem Wasser genommenen Betonplatten wurde als Vorbehandlung nach DIN EN 1766 [7] gewählt, um ein Pendant zum Hochdruckwasserstrahlen unter Wasser zu haben.

Nach DIN EN 12390-2 [8] wurden je Betonherstellung drei Würfel der Abmessungen 150 x 150 x 150 mm hergestellt, um die Druckfestigkeit je Betonsorte nach DIN EN 12390-3 [9] zu bestimmen. Die Druckfestigkeiten wurden nach 28 und / oder 56 d ermittelt. Für die Qualität der Haftunterlage ist die Oberflächenzugfestigkeit im Abreißversuch des Betonuntergrundes entscheidendes Kriterium. Die Oberflächenzugfestigkeit wurde an den vorbehandelten Betonproben ermittelt. Nach dem Sandflächenverfahren nach Kaufmann [10] (beschrieben in DIN EN 1766 [7], RL-SIB [2] und ZTV-ING [13]) wurden die Rautiefen der Betonuntergründe nach dem Ausschalen, vor und nach dem Sandstrahlen ermittelt.

Die Abreißfestigkeiten der Betone der Festigkeitsklasse C30/37 lagen zwischen 0,356 (Betonalter 10 Monate) und 3,778 N/mm² (Betonalter 10 Monate), der Mittelwert bei 9 Werten war 2,13 N/mm². Im Bereich von 0,8594 (Betonalter 12 Monate) bis 3,3044 N/mm² (Betonalter 7 Monate) lagen die Abreißfestigkeiten und der Mittelwert von 17 Werten betrug 1,99 N/mm² für den Beton der Festigkeitsklasse C12/15.

3. Rezepturen

Für die eigenen Mörtel wurden verschiedene Zemente, div. Betonzusatzmittel und -zusatzstoffe verwendet. Die Zusammensetzung der eigenen Mörtel genügte den Anforderungen aus ZTV-ING [14], RL-SIB [2] und ZTV-W [15].

Nach RL-SIB [2] muss bei Zementmörteln der Mindestzementgehalt 400 kg/m³ betragen, der Wasserzementwert darf 0,5 nicht überschreiten und der verwendete Zement muss mindestens der Festigkeitsklasse 32,5 entsprechen. Kunststoffmodifizierte Instandsetzungsmörtel dürfen bei Anwendung des Instandsetzungsprinzip „R“ (Korrosionsschutz durch Wiederherstellung des alkalischen Milieus) einen Polymergehalt von 10 % der Zementmasse nicht überschreiten. Sowohl für Zementmörtel als auch für Kunststoffmodifizierte Mörtel muss ein Portlandzement (CEM I) nach DIN EN 197-1 [4] verwendet werden. Die ZTV-ING [14] gibt für Zementmörtel mit Kunststoffzusatz (PCC – Polymer Cement Concrete) an, dass die Schichtdicken mindestens 1 cm und höchstens 5 cm betragen sollen. Darüber hinaus muss für Zementmörtel der Größtkorndurchmesser der Gesteinskörnung auf die

erforderliche Schichtdicke abgestimmt sein: Er darf höchstens 1/3 der Schichtdicke bzw. höchstens 8 mm betragen. Die ZTV-W [15] gibt vor, dass die Schichtdicke bei Zementmörteln i. d. R. 10-50 mm beträgt und die Mindestschichtdicke dem 3-fachen Größtkorndurchmesser des eingesetzten Betonersatzsystems entsprechen muss.

Unter der Berücksichtigung der Anforderungen und Randbedingungen für den Instandsetzungsmörtel nach RL-SIB [2] wurden die Rezepturen konzipiert und iterativ abgeändert. Diesem Mörtelsystem wurden Polymerdispersionen, Luftporenbildner, Chemikalien wie Weinsäure, Natriumgluconat und Citronensäure als Verzögerer und verschiedene Fließmittel zugegeben sowie Zusatzstoffe wie Flugasche - in unterschiedlicher Dosierung.

Darüber hinaus wurden der Wasserzementwert (w/z-Wert) und das Verhältnis Zement zu Gesteinskörnung variiert.

Es wurde eine Vielzahl von Rezepturen von Mörteln unter Wasser auf Betonflächen aufgebracht. Allen Rezepturen gemeinsam ist der Spritzbetonzement, Sand als Gesteinskörnung, Weinsäure und Wasser. Die Wahl des Zementes fiel auf einen Spritzbetonzement, weil Mörtel mit dem Spritzbetonzement als Bindemittel sehr schnelle Erstarrungszeiten (weniger als 1 Minute) zeigten. Für eine ausreichende Verarbeitungszeit für den Auftrag unter Wasser wurden diese mit Weinsäure verzögert. Die Mörtelrezepturen, die ein Polymerdispersionspulver, Fließmittel, Flugasche oder Luftporenbildner beinhalteten, zeigten eine sehr gute Verarbeitbarkeit, insbesondere unter Wasser.

Die Erstarrungszeiten der Mörtel wurden mit einem modifizierten Eindrückversuch in Anlehnung an DIN 1164-11 [5] ermittelt. Konventionelle rheologische Messungen waren aufgrund der kurzen notwendigen Verarbeitungszeit praktisch nicht möglich. Das Verfahren wurde modifiziert angewendet, damit es reproduzierbar und einfach durchführbar bleibt und für Mörtel verschiedener Konsistenzen anwendbar ist.

Die Erstarrungszeiten der Rezepturen lagen zwischen 4 und 15 Minuten. Je nach Anforderung an die gewählte Applikationstechnik wurden die Erstarrungszeiten variiert. Die Konsistenzbereiche der Mörtel wurden je nach Anforderung an die jeweilige Applikationstechnik angepasst: weich – plastisch – steif. Die Biegezug- und Druckfestigkeitsprüfungen der Mörtel geschah nach DIN EN 196-1 [3]. Prüfalter der Mörtelprismen waren 7, 28 und 56 Tage. Die Biegezugfestigkeiten lagen zwischen 4 und 11 N/mm², die Druckfestigkeiten zwischen 30 und 70 N/mm².

4. Applikationstechniken

Herkömmliche Spritztechnik, wie z. B. das Spritzen im Dichtstromverfahren ist unter Wasser nicht anwendbar. Das rein mechanische Beschleunigen eines Mörtels unter Wasser mit einer Spritzapparatur, bestehend aus Druckluftmotor, Bohrständer und rotierender Scheibe, funktionierte zwar an Luft, jedoch nicht unter Wasser.
Es wurden weitere verschiedene Auftragstechniken durchgeführt: Zu reinen Auftragsverfahren zählten: ein selbst gefertigter „Mörtelschlitten“ mit der Möglichkeit verschiedene Schichtbreiten zu realisieren, der Auftrag mit einer Maurerkelle und ein eigens gefertigter „Stempel“, die alle nur durch reines Auftragen bzw. Andrücken funktionierten. Weitere Auftragsverfahren wurden durch eine Art „Mörtelschlittenkelle“ (MSK; Vorteile der Kelle und des „Mörtelschlittens“ für die Applikation wurden vereint)

und durch eine seitlich abgegrenzte Platte, die angedrückt wird und durch eine Kartusche mit Mörtel befüllt wird, realisiert. Für die Auftragsverfahren „Mörtelschlitten", „Stempel" und „MSK" wurden die Mörtel in plastischer bis steifer Konsistenz ausgeführt, so dass diese unter Wasser sich nicht entmischten und zusammenhielten. Andrückversuche mit dem „Stempel" wurden mit Drucksensoren durchgeführt, es konnte eine Korrelation zur Konsistenz des Mörtel und dem notwendigen Anpressdruck beobachtet werden: Je steifer der Mörtel ist, desto mehr Druck muss aufgewendet werden, damit ein Verbund zwischen Mörtel und Beton erreicht wird.

Andere Techniken, die wie eine Art „Gleitschalung" funktionieren, wurden ebenfalls beprobt. Diese Versuche sind noch nicht beendet. Hierfür ist die Konsistenz der Mörtel weich.



Abbildung 1: Mechanisches Beschleunigen von Mörtel mittels Druckluftmotor



Abbildung 2: Andrücken des Mörtels mittels "Stempel" und Druckkraftsensor

Aktuell geplant und in Bearbeitung ist eine Auftragstechnik, die es möglich macht, durch den Auftrag mehrerer Streifen von Mörtel aneinander einen flächigen Auftrag zu realisieren.

5. Verbund

Es wurden Prüfungen an Verbundkörpern, deren Herstellung durch verschiedene Auftragstechniken unter Wasser erfolgte, durchgeführt. Die Mörtel wurden unter Wasser auf senkrechten Betonkörpern aufgebracht.

5.1 Haftzugfestigkeiten

Die Prüfung der Haftzugfestigkeit wurde in Anlehnung an die DIN EN 1542 [6] durchgeführt. Sie fand 7 Tage nach der Herstellung des Verbundes unter Wasser statt. Es wurden Ringnute von einem Durchmesser von 50 mm und einer Tiefe von 20 mm zzgl. Applikationsdicke in den Beton vorgebohrt. In Anlehnung an ZTV-ING [13,14], RL-SIB [2] wurde nass vorgebohrt. Das Nassbohren ist dem Trockenbohren vorzuziehen, weil es beim Bohrvorgang durch die Erwärmung zu thermischen Spannungen kommen kann. [11]

Nach dem Nassbohren wird die Ringnut vom Wasser befreit und die Verbundprobe zum Trocknen senkrecht aufgestellt. Am nächsten Tag werden die Stempel für die Haftzugprüfung geklebt (Kleber: PMMA = Polymethylmethacrylat) und mit einem Haftzugprüfgerät gezogen.

5.2 Mikroskopische Untersuchungen

Es wurden polierte Dünnschliffe von Verbundzonen Beton-Mörtel hergestellt, um die Qualität des Verbundes beurteilen zu können.

6. Ergebnisse und Diskussion

Mit der Applikation von verschiedenen Rezepturen mit dem „Stempel“ wurden bereits Haftzugfestigkeiten von bis zu 2,4 N/mm² als Einzelwert, im Durchschnitt 1,7 N/mm² erreicht, mit keinem Einzelwert unter 1 N/mm². Die Anforderungen nach RL-SIB [2] werden folglich übertroffen.

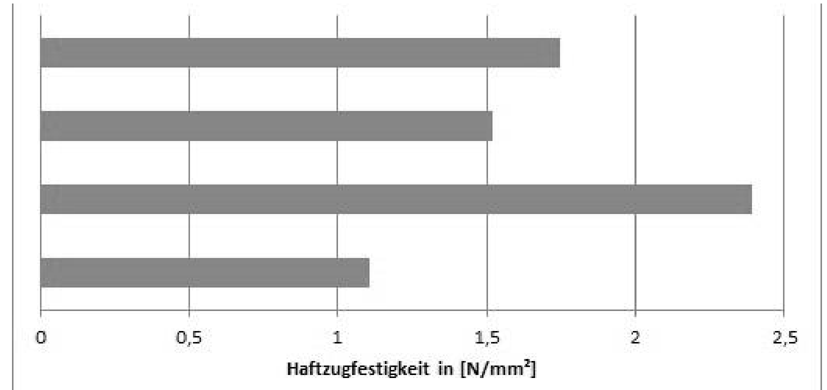


Abbildung 3: Haftzugfestigkeiten einer Verbundprobe; Mörtel wurde unter Wasser mit "Stempel" auf senkrechten Betonuntergrund appliziert

Versuche mit der Applikationstechnik „Andrücken eines Stempel“ wurden mit einem Drucksensor, der unter Wasser betrieben werden kann, durchgeführt. Ein Mörtel mit weicher Konsistenz benötigt für einen erfolgreichen Auftrag unter Wasser weniger Andruckkraft als einer mit plastischer Konsistenz. Die genaue Korrelation zwischen Anpressdruck und Konsistenz wird noch untersucht. Jedoch konnte die Beobachtung gemacht werden, dass ein hoher Anpressdruck nicht gleichbedeutend mit einer hohen Haftzugfestigkeit für den Verbund zwischen Mörtel und Beton ist.

Mikroskopische Untersuchungen zeigten unter gekreuzten Polarisatoren die Grenzfläche zwischen Mörtel und Beton an den Verbundproben. Es war ein kleiner Reaktionssaum von ca. 10 µm zwischen Mörtel und Betonuntergrund zu erkennen. An Verbundproben, die unter Wasser hergestellt wurden, war ein Reaktionssaum gut zu erkennen. Die Grenzfläche zwischen Mörtel und Beton war trotz gekreuzter Polarisatoren unter dem Mikroskop schwierig zu erkennen, wenn es sich bei der Verbundprobe um einen Mörtel, der an Luft auf einen feuchten Betonuntergrund aufgebracht wurde, handelte. Ein Rückschluss auf die Größe der Haftzugfestigkeit ließ sich bei ersten Untersuchungen an Dünnschliffen nicht ziehen.

Eine Reihe von Versuchen zeigte, dass Einflüsse wie Temperatur und Material (z. B. Charge Zement) sehr groß sind. So veränderten sich die Abbindezeiten der schnell erstarrenden Mörtel drastisch mit veränderter Umgebungstemperatur. Dies hatte zur Folge, dass bei höherer Raumtemperatur der Mörtel deutlich schneller erstarrte und bestimmte Applikationstechniken, die eine längere Verarbeitungszeit für den Auftrag brauchten, nicht anzuwenden waren. Des Weiteren wurde festgestellt, dass eine Charge des Spritzbetonzementes Abweichungen aufwies: Bereits ohne Verzögerer besaß diese längere Erstarrungszeiten als Chargen des Zementes, auf denen die konzipierten Rezepturen beruhten. Die Folge waren fehlgeschlagene Versuche beim

Auftrag der Mörtel auf senkrechten Flächen – und dies mit Applikationstechniken und Mörtelrezepturen, die sich zuvor für Teilflächen bewährt hatten. Dies bedeutet, dass das System „Instandsetzungsmörtel unter Wasser auf senkrechten Flächen aufbringen“ sehr sensibel ist und ein Qualitätsmanagement bereits bei den Komponenten des Instandsetzungsmörtels verlangt. Ebenfalls notwendig sind gleichbleibende Randbedingungen, wie Luft- bzw. Wassertemperaturen. Ein flächiger Auftrag ist noch nicht möglich, wird jedoch angestrebt.

7. Zusammenfassung

Bereits mit händischer Unterwasserapplikation eines Mörtels können Haftzugfestigkeiten erreicht werden, die die Anforderungen der Richtlinie für Schutz und Instandsetzung von Betonbauwerken des DAfStb übertreffen. Der dabei verwendete Mörtel wurde mit schnell erstarrendem Spritzbetonzement, verzögert mit Weinsäure auf eine Verarbeitungszeit von wenigen Minuten und Natursand als Gesteinskörnung hergestellt. Es ist erkennbar, dass die nach aktuellen Regelwerken notwendigen Haftzugfestigkeiten auch bei Unterwasserapplikation erreicht werden können, auch mit einem kostengünstigen mineralischen Mörtel. Damit der Instandsetzungsmörtel vom Wasser nicht wieder von der Betonoberfläche abgelöst wird, ist ein schnell erstarrendes Bindemittel notwendig. Materialien mit normalen Erstarrungszeiten zementgebundener Baustoffe sind ungeeignet. Bei händischer Verarbeitung unter Wasser auf senkrecht stehenden Betonoberflächen können Schichten von mehreren Zentimetern Dicke appliziert werden. Die erzielbare hohe Schichtdicke ist wichtig, da Instandsetzungen von Bauwerken im Wasser in der Praxis nur durchgeführt werden, wenn die Substanz des Bauwerkes gefährdet ist. Für die Renovation solcher Schäden werden in der Regel größere Schichtdicken benötigt.

Herkömmliche Spritztechnik mittels Druckluft ist unter Wasser nicht anwendbar, auch eine angepasste Spritztechnik mit einer rein mechanische Beschleunigung des Feststoffs auf die notwendige Geschwindigkeit erscheint unter Wasser nicht möglich, wie Versuche zeigten. Erfolgversprechend erscheint dagegen ein Auftragsverfahren. Ein solches Verfahren ahmt den händischen Auftrag nach. Dafür konnte im Labor bereits nachgewiesen werden, dass ausreichende Haftung zwischen Instandsetzungsmörtel und Betonuntergrund prinzipiell erreichbar ist.

Eine Mechanisierung des Mörtelauftrags unter Wasser ist notwendig, da aufgrund der schlechten Sichtverhältnisse unter Wasser eine händische Verarbeitung durch Taucher nur bei sehr kleinen Flächen denkbar ist. Das Forschungsprojekt hatte eine grundlegende wissenschaftliche Untersuchung des Problems der Betoninstandsetzung unter Wasser zum Ziel. Die Arbeiten konzentrierten sich darauf, Mörtelrezepturen, die die notwendigen Haftzugfestigkeiten (auch bei Unterwasserapplikation) erreichen können zu entwickeln und zu untersuchen, ob das Spritzen unter Wasser gelingen kann. Das Spritzen unter Wasser wäre bei großen Flächen am effektivsten. Da das Spritzen unter Wasser nicht möglich erscheint, konzentrieren sich die aktuellen Arbeiten auf die Auftragstechnik. Ein ausreichender Verbund ist erreichbar.
Momentanes Ziel ist es deshalb, eine Instandsetzungsmethode auf der Basis eines Auftragsverfahrens zu entwickeln, bei der Instandsetzungsmörtel über eine Düse in Form einer kleinen Gleitschalung aufgebracht wird. Dabei müssen neue Aggregate und Materialien entwickelt werden und die günstigste Kombination aus Applikationsverfahren, Maschinentechnik (Mischer, Pumpe, Düse) und darauf abgestimmter Mörteleigenschaften ermittelt werden. Die Betoninstandsetzung unter

Wasser auf senkrechten Flächen ohne Schalung und ohne Trockenlegung erfordert eine aufeinander abgestimmte Entwicklung von Applikationstechnik und eines dafür geeigneten Instandsetzungsmaterials, also ein neuartiges Instandsetzungskonzept für Betonbauwerke, das verknüpft ist mit einer Materialentwicklung im Bereich mineralischer Baustoffe. Trockenspritzverfahren, wie man sie aus üblichen Betoninstandsetzungen her kennt, sind wie alle Spritzverfahren unter Wasser nicht anwendbar. Bei der praktischen Anwendung eines solchen Verfahrens spielt das Qualitätsmanagement und die Überwachung der Instandsetzungsmaterialien und des Instandsetzungsverfahrens eine sehr große Rolle. Für die großtechnische Anwendung am Bauwerk ist eine Zusammenarbeit mit Unternehmen mit Kompetenzen in der marinen Technik sowie der Misch- und Fördertechnik sinnvoll und notwendig.

Literatur

[1] American Concrete Institute (ACI) Commitee 546 (ed.): Guide to Underwater Repair of Concrete. 2006.

[2] DAfStb-Richtlinie Schutz und Instandsetzung von Betonbauteilen (RL SIB). Instandsetzungsrichtlinie 2001.

[3] DIN Deutsches Institut für Normung e. V.: DIN EN 196-1 Prüfverfahren für Zement - Teil 1: Bestimmung der Festigkeit. Beuth Verlag GmbH, Berlin (2005-05).

[4] DIN Deutsches Institut für Normung e. V.: DIN EN 197-1 Zement - Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien. Beuth Verlag GmbH, Berlin (2009-09).

[5] DIN Deutsches Institut für Normung e. V.: DIN 1164-11 Zement mit besonderen Eigenschaften- Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Übereinstimmungsnachweis von Zement mit verkürztem Erstarren. Beuth Verlag GmbH, Berlin (2003-11).

[6] DIN Deutsches Institut für Normung e. V.: DIN EN 1542 Produkte und Systeme für den Schutz und die Instandsetzung von Betontragwerken - Prüfverfahren - Messung der Haftfestigkeit im Abreißversuch. Beuth Verlag GmbH, Berlin (1999-07).

[7] DIN Deutsches Institut für Normung e. V.: DIN EN 1766 Produkte und Systeme für den Schutz und die Instandsetzung von Betontragwerken - Prüfverfahren - Referenzbetone für Prüfungen. Beuth Verlag GmbH, Berlin (2000-03).

[8] DIN Deutsches Institut für Normung e. V.: DIN EN 12390-2 Prüfung von Festbeton - Teil 2: Herstellung und Lagerung von Probekörpern für Festigkeitsprüfungen. Beuth Verlag GmbH, Berlin (2009-08).

[9] DIN Deutsches Institut für Normung e. V.: DIN EN 12390-3 Prüfung von Festbeton - Teil 3: Druckfestigkeit von Probekörpern. Beuth Verlag GmbH, Berlin (2009-07).

[10] Kaufmann, N.: Das Sandflächenverfahren. Straßenbau-Technik 24: S. 131–135; 1971.

[11] Mann, O.: Prüfung der Oberflächenzugfestigkeit von Beton: Verschiedene Regelwerke – unterschiedliche Anforderungen. Beton 61 Nr.1/2: S.14-18; 2011.

[12] Nguyen, L. P. A.: Instandsetzung senkrechter Betonflächen unter Wasser. Studiengang Bauingenieurwesen und Umwelttechnik. Diplomarbeit. Hamburg August 2010.

[13] ZTV-ING, Zusätzliche Technische Vertragsbedingungen und Richtlinien für Ingenieurbauten. Teil 1 Allgemeines. Abschnitt 3 Prüfungen während der Ausführung 2007.

[14] ZTV-ING, Zusätzliche Technische Vertragsbedingungen und Richtlinien für Ingenieurbauten. Teil 3 Massivbau 2010.

[15] ZTV-W, Zusätzliche Technische Vertragsbedingungen - Wasserbau für Schutz und Instandsetzung der Betonbauteile von Wasserbauwerken (Leistungsbereich 219) 2004.

Ansprechpartner:

Dipl.-Ing. Lina Nguyen lina.nguyen@tuhh.de
TUHH – Institut für Baustoffe, Bauphysik und Bauchemie
Eißendorfer Straße 42
21073 Hamburg

Egloffstein, P., Simon, W.

Formulierter Kalk –Grundlagen und Anwendungen in der historischen Bauwerksinstandsetzung

1. Einleitung

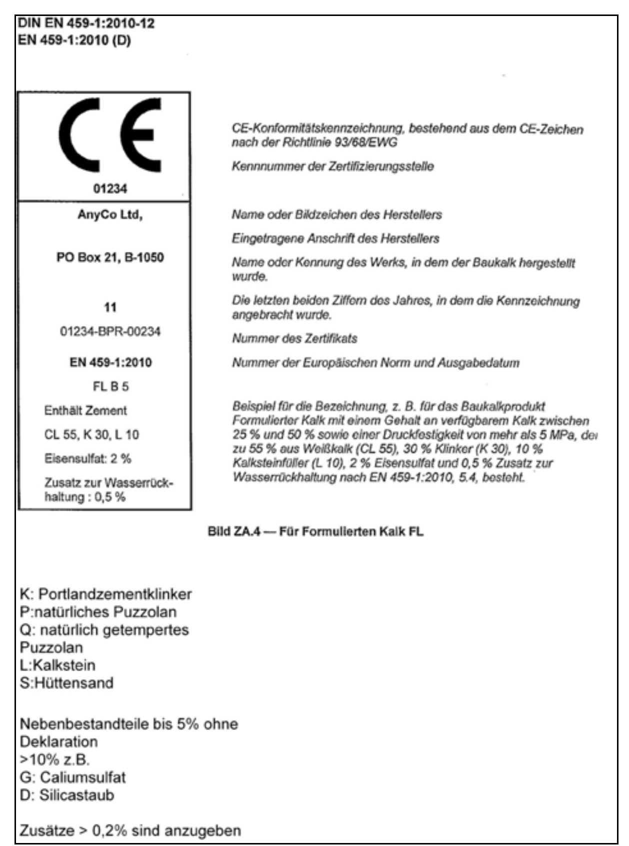
Die Mischung sehr kalkreicher Mörtel und Putze ist schon seit sehr früher Zeit bekannt. Bei einer neuen Europäischen Normung der Baukalke sind neben den ungemischten, natürlich hydraulischen und gemischten, hydraulischen Kalken neue gemischte Baukalkarten formuliert, welche einen deutlich höheren frei verfügbaren Kalkgehalt ($Ca(OH)_2$) aufzeigen. Durch diese formulierten Kalke (FL) ist es möglich Mörtel und Putze herzustellen, die in der Instandsetzung von historischen Bauwerken, neben einer sehr guten Verträglichkeit mit den bestehenden Mörteln, auch spezielle Eigenschaftsanforderungen aufzeigen. Im historischen Mauerwerk ist für den Erhalt des Materialbestands die Verträglichkeit von Alt und Neu unabdinglich notwendig. Deshalb ist das genaue Wissen über die historischen und die modernen Mörtelmaterialien in ihrer Zusammensetzung sowie ihre Belastung durch Salz und Feuchte von entscheidender Bedeutung. Die Bindemittel sind neben dem Zuschlag und den Zusatzstoffen für die Mörteleigenschaften verantwortlich. Dadurch ist gerade das Abbindeverhalten, bedingt durch die Zusammensetzung des Bindemittels, für die Verträglichkeit, die Eigenschaften und dadurch erzeugte Dauerhaftigkeit der Mörtel sehr wichtig.

2. Bindemittelentwicklung

Mineralische Bindemittel aus Lehm bzw. Erden wurden schon in sehr früher Zeit verwendet. Dann folgten die Bindemittel Gips, Kalk und hydraulische Kalke. Ab dem 17. Jahrhundert wurden gemischte hydraulische Kalke, die auch schon in römischer Zeit [1] bekannt waren, wieder entdeckt. Vor allem der Rheinische Trass, aber auch Hochofenschlacken und weichgebranntes Ziegelmehl wurden als hydraulische Verstärkung eingesetzt [2].
Es dauerte jedoch bis Mitte des 18. Jahrhunderts bis zur Erkennung des Tongehaltes im Rohstoff als wichtigste Ursache der Hydraulizität des Bindemittels Kalk. Der Romanzement (ein Kalk mit hohen hydraulischen Anteilen) wurde 1796 von *James Parker* patentiert. *Joseph Aspin* reichte 1824 das Patent Portlandzement, der eher ein künstlicher Romanzement war, ein. Erst in der Industrialisierung, welche das Erreichen von hohen Brenntemperaturen ermöglicht, werden 1843 erstmals Portlandzementfabriken (nach heutigem Verständnis Portlandzement) in England von *William Aspin* errichtet. Ab 1850 entstehen die ersten Fabriken zur Portlandzementherstellung in Deutschland. Anfang des 20. Jahrhundert wird der sog. „Hochofenzement“ hergestellt. Im Jahre 1931 produziert die Fa. Dyckerhoff Weißzement.
Im Jahre 2010 wurden gemischten Bindemittel, mit hohen Kalkanteilen wieder in die deutsche Fassung der Europäische Norm in DIN EN 459:2010 [3], als formulierte Kalke aufgenommen.

2.1 Baukalkarten

Als Ausgangsmaterial für das Kalkbrennen wird Carbonatgestein, wie Kalkstein, Marmor, Travertin, mergelige Kalksteine bis dolomitische Kalksteine und Dolomit, verwendet.
Bei Brenntemperaturen von ca. 900 °C entweicht das Kohlendioxid (CO_2) des Kalksteins ($CaCO_3$) und es bildet sich Calciumoxid (CaO). Dieses gebrannte Material wird Branntkalk oder Stückkalk genannt. Wird dieser Kalk mit Wasser abgelöscht, entsteht Calciumhydroxid ($Ca(OH)_2$), der gelöschte Kalk. Bei dolomitischen Kalken werden die entsprechenden Magnesiumoxide und -hydroxide gebildet.
Beim Kalklöschen unterscheidet man das Nasslöschen mit Wasserüberschuss und das Trockenlöschen mit dosierter Wassermenge. Beim Löschen mit Wasserüberschuss entsteht der sog. Sumpfkalk, beim Trockenlöschen entstehen sog. Staub- oder Sackkalke.
Die heutigen Baukalkarten sind genormte Bindemittel und werden nach [3] eingeteilt. Hierbei werden Baukalke mit reiner carbonatischer Erhärtung sowie Baukalke mit carbonatischer und hydraulischer Erhärtung unterschieden. Unter carbonatischer Erhärtung versteht man die Aufnahme von Kohlendioxid (CO_2) in das Kristallgitter des Calciumhydroxid ($Ca(OH)_2$) unter Feuchteeinfluss zur Bildung von Calciumcarbonat ($CaCO_3$). Bei carbonatischer und hydraulischer Erhärtung werden neben der Bildung von Calciumcarbonat hydraulische Phasen, sog. Calciumsilikathydratphasen, gebildet, welche unter Wasserbindung entstehen.
Das Ausgangsprodukt (Kalk oder mergeliger Kalk) und die Brenntemperaturen entscheiden über die Anteile der Klinkerminerale. Je höher die Hydraulefaktoren SiO_2, Al_2O_3 und Fe_2O_3, desto höher die Festigkeiten im abgebundenen Mörtel.
Des Weiteren sind ungemischte Weißkalke (CL 90, CL 80, CL 70) mit den Ausgangsmaterialien von relativ reinen Kalksteinen und niedriger Brenntemperatur (bis 1.000 °C) und ungemischte natürliche hydraulische Kalke (NHL 2, NHL 3,5, NHL 5) mit Ausgangsmaterialien von mergligen Kalksteinen und mittleren Brenntemperaturen (bis zu 1.200 °C) zu unterscheiden.
Gemischte Produkte mit hohen Calciumhydroxidanteilen (FL 2, FL 3,5, FL 5) werden als formulierter Kalk bezeichnet und differieren nach neuer Norm deutlich von den gemischten hydraulischen Kalken (HL 2, HL 3, HL 5). Die Mischungen der FL-Kalke können vielfältiger Natur sein. So können Weißkalke, natürliche hydraulische Kalke mit puzzolanischen (z. B. Trass, Ziegelmehl, Stoffe mit reaktiver Kieselsäure) oder latent hydraulischen Zusätzen (z. B. Hochofenschlacken) und Zementen gemischt werden. Die Ausgangsstoffe und Mengenanteile müssen auf dem Bindemittelsack deutlich gekennzeichnet werden. In Abbildung 1 ist die Kennzeichnung eines Baukalkes FL B 5 exemplarisch dargestellt. Ferner sind die Bezeichnungen weiterer möglicher Zusatzstoffe aufgeführt. Es ist ebenfalls deutlich gekennzeichnet, dass das Kalkbindemittel FL B 5 in diesem Fall Zement enthält. Fehlt dieser Zusatz, ist kein Zement enthalten.



DIN EN 459-1:2010-12
EN 459-1:2010 (D)

CE 01234	CE-Konformitätskennzeichnung, bestehend aus dem CE-Zeichen nach der Richtlinie 93/68/EWG Kennnummer der Zertifizierungsstelle
AnyCo Ltd,	Name oder Bildzeichen des Herstellers
	Eingetragene Anschrift des Herstellers
PO Box 21, B-1050	Name oder Kennung des Werks, in dem der Baukalk hergestellt wurde.
11	Die letzten beiden Ziffern des Jahres, in dem die Kennzeichnung angebracht wurde.
01234-BPR-00234	Nummer des Zertifikats
EN 459-1:2010	Nummer der Europäischen Norm und Ausgabedatum
FL B 5 Enthält Zement CL 55, K 30, L 10 Eisensulfat: 2 % Zusatz zur Wasserrück-haltung : 0,5 %	Beispiel für die Bezeichnung, z. B. für das Baukalkprodukt Formulierter Kalk mit einem Gehalt an verfügbarem Kalk zwischen 25 % und 50 % sowie einer Druckfestigkeit von mehr als 5 MPa, der zu 55 % aus Weißkalk (CL 55), 30 % Klinker (K 30), 10 % Kalksteinfüller (L 10), 2 % Eisensulfat und 0,5 % Zusatz zur Wasserrückhaltung nach EN 459-1:2010, 5.4, besteht.

Bild ZA.4 — Für Formulierten Kalk FL

K: Portlandzementklinker
P:natürliches Puzzolan
Q: natürlich getempertes Puzzolan
L:Kalkstein
S:Hüttensand

Nebenbestandteile bis 5% ohne Deklaration
>10% z.B.
G: Caliumsulfat
D: Silicastaub

Zusätze > 0,2% sind anzugeben

Abb 1:CE-Kennzeichnung eines Baukalkes FL B 5 nach DIN EN 459:2010 [12]

In Abbildung 2 werden im Überblick alle Baukalke nach [3] aufgezeigt.

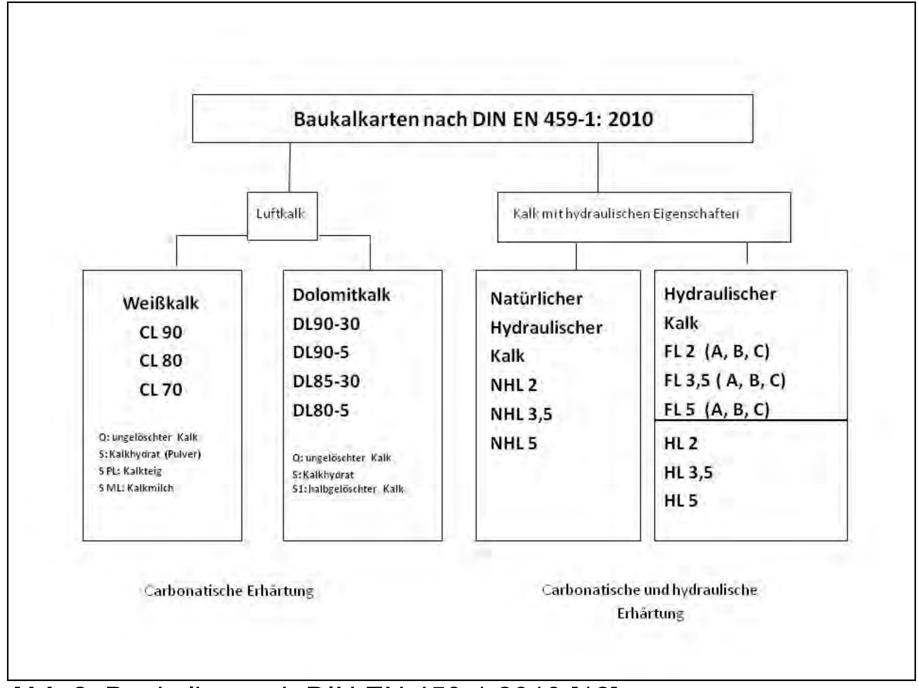


Abb.2. Baukalke nach DIN EN 459-1:2010 [12]

In Tabelle 1 werden die Unterschiede der Kalke in ihren Anteilen des Caliumhydroxidgehalts ($Ca(OH)_2$) in Abhängigkeit ihrer Normdruckfestigkeiten verdeutlicht.

Tabelle 1. Calciumhydroxidgehalte und Druckfestigkeiten von Prüfmörteln, welche mit Normsand hergestellt wurden, nach DIN EN 459-1:2010-12 [2]

Bezeichnung	Kurzzeichen	Verfügbarer Kalk als $Ca(OH)_2$	Druckfestigkeit [MPa] nach 28 Tagen
Natürlich hydraulischer Kalk 2	NHL 2	≥ 35	≥ 2 bis ≤ 7
Natürlich hydraulischer Kalk 3,5	NHL 3,5	≥ 25	≥ 3,5 bis ≤ 10
Natürlich hydraulischer Kalk 5	NHL 5	≥ 15	≥ 5 bis ≤ 15
Formulierter Kalk 2	FL 2		≥ 2 bis ≤ 7
Formulierter Kalk 3,5	FL 3,5		≥ 3,5 bis ≤ 10
Formulierter Kalk 5	FL 5		≥ 5 bis ≤ 15
FL A		≥ 40 und <80	
FL B		≥ 25 und < 50	
FL C		≥ 15 und < 40	
Hydraulischer Kalk 2	HL 2	≥ 10	≥ 2 bis ≤ 7
Hydraulischer Kalk 3,5	HL 3,5	≥ 8	≥ 3,5 bis ≤ 10
Hydraulischer Kalk 5	HL 5	≥ 4	≥ 5 bis ≤ 15

Die Gehalte an verfügbarem Kalk ($Ca(OH)_2$) und die damit verbundenen carbonatischen sowie hydraulischen Erhärtungsmechanismen, abhängig von der Zusammensetzung der Kalke, sind ausschlaggebend für die Eigenschaften und somit den Einsatz der daraus hergestellten Mörtel und Putze.

2. Mörtelentwicklung

Mörtel aus dem Bindemittel formulierte Kalke können nun durch ihre Zusammensetzung sehr unterschiedliche Eigenschaftsbilder aufzeigen. In Abbildung 3 werden die Möglichkeiten der Druckfestigkeitseigenschaften in Korrelation zur Zusammensetzung der FL Kalke zusammengefasst [4].

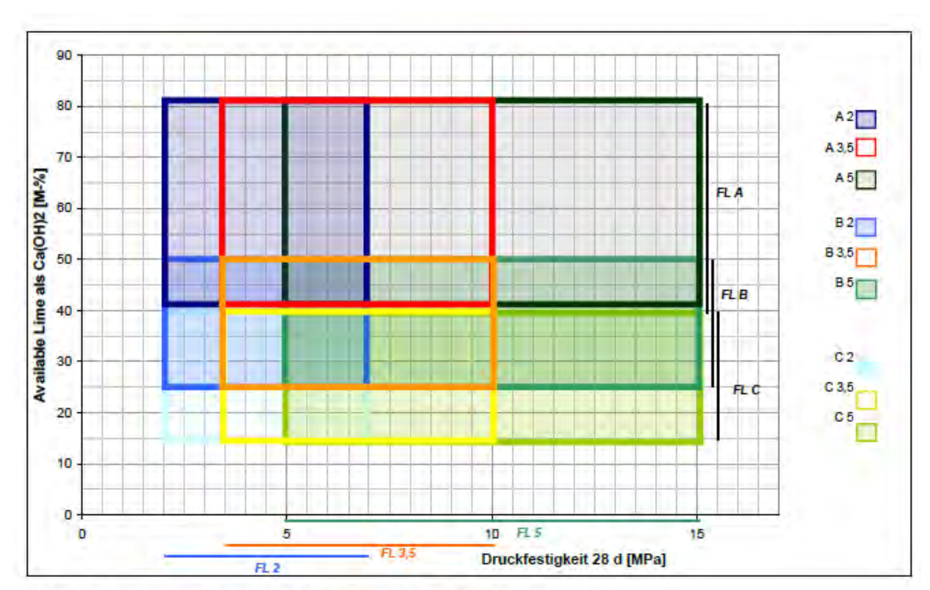


Abb.3: Einfluss der Zusammensetzung formulierter Kalke (FL) auf die Mörteleigenschaften [4]

Die unterschiedliche Formulierung der einzelnen Bindemittelstoffe spielt ebenfalls eine große Rolle für die Eigenschaften der hergestellten Mörtel. In abbildung 4 wird die Vielfalt dieser Möglichkeiten anhand eines Ishikawa Diagramms aus [4] aufgezeigt.

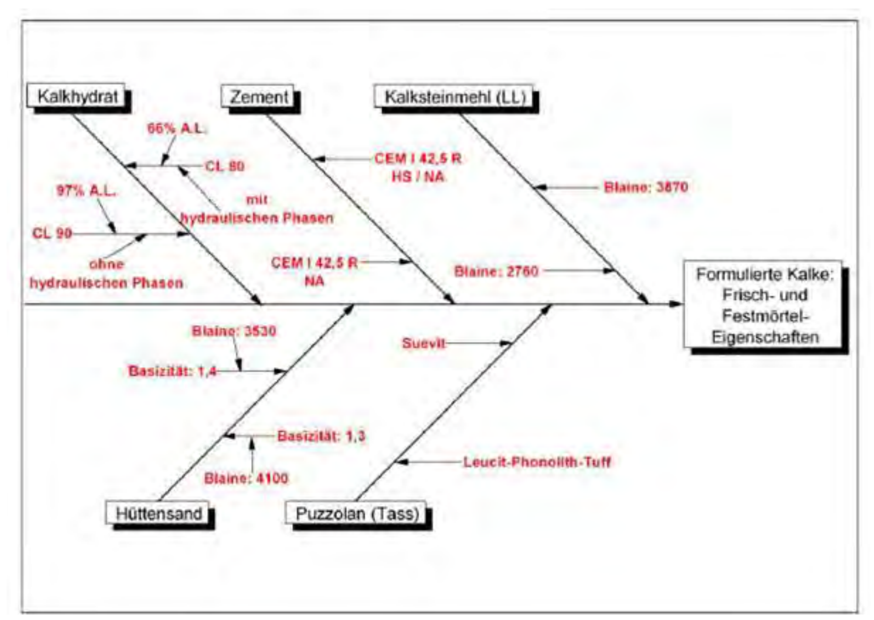


Abb.4: Einfluss der der unterschiedlichen Formulierungen der Bestandsstoffe eines formulierten Kalks nach [4]

Durch diese Möglichkeiten der Mischung können spezielle Anforderungen für Mauer- und Fugenmörtel und Putzen mit sehr hohen frei verfügbaren Kalkgehalten realisiert werden. Gerade zementfreie Mörtel auf Basis der FL-Kalke können mit ihren gesteuerten Eigenschaften für den historischen Bestand von großer Bedeutung werden. Auch ist nun die Möglichkeit gegeben Leicht- und Dämmputze mit ausreichender Frühfestigkeit ohne Zementzusatz herzustellen.

In Abbildung 5 werden die Unterschiede der Festigkeiten an verschieden zusammengesetzten Fugenmörteln nach 56 und 135 Tagen dargestellt.

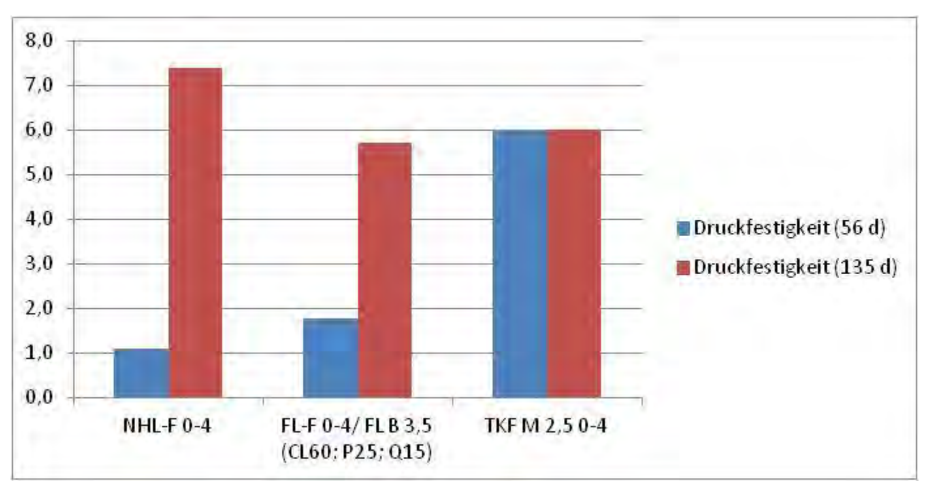


Abb.5: Änderung der Druckfestigkeiten unterschiedlich gebundener Fugenmörtel nach 56 und 135 Tagen

Bei ähnlicher Endfestigkeit sind die Anfangsfestigkeiten sehr verschieden. Der zementfreie natürlich hydraulische Fugenmörtel zeigt eine ca. 50 % geringere Festigkeit als der zementfreie, formulierte Kalkmörtel auf. Dieser besteht aus 60 % Weißkalk, 25 % natürlichem Puzzolan und 15 % natürlich getempertem Puzzolan. Der Gehalt an frei verfügbaren Kalk liegt zwischen 25 % und 50 %.
Der Trass-Kalk-Fugenmörtel ist auf Basis von HL 5 Kalk rezeptiert und enthält > 4 % frei verfügbaren Kalk. Trotz seiner vergleichbaren Enddruckfestigkeit von 6 MPa, ist diese schon nach 56 Tagen durch die Zementanteile erreicht und abgeschlossen. Die hohen Druckfestigkeiten aller Mörtel sind durch die Applikationstechnik im Trockenspritzverfahren zu erklären.

3. Beispiel Worms-Herrnsheim, Schloss (FL-gebundener Leichtputz)

Das Schloss in Worms-Herrnsheim zeigte an der Fassade ein erhebliches Rissbild an Putz und Mörtel.
Abbildung 6 zeigt eine Übersicht der Fassade im Vorzustand.



Abb.6: Vorzustand des Schlosses, Worms-Herrnsheim

Schäden

In Abbildung 7 sind die Schäden an der Fassade zu erkennen. Die Risse sind zum Teil Spannungsrisse des Reparaturmörtels, aber auch die mangelnde Einbindung der Gewände führte zu Rissen im Übergang Stein–Putz. Der Mörtel war sehr weich und in seinem Gefüge stark gestört.



Abb.7: Risse an der Schlossfassade

Zustand

Nach der Abnahme des Putzes ist die Fassade mit sehr weichem Kalkmörtel und niedrig gebrannten Klinkern deutlich zu erkennen (Abb. 8).



Abb.8: Freigelegte Schlossfassade

Schadenskartierung

Anhand einer Schadenskartierung (Abb 9) wurden Rissverlauf und Materialauftragsstärken der Putzmörtelsysteme festgelegt.



Abb.9: Schadenskartierung (Foto: Jürgen Hamm, Architekt, Mainz)

Maßnahmenempfehlung

Bedingt durch den weichen Untergrund und den hohen Schichtstärken des Putzes wurde ein Material gesucht, welches für diese Aufgaben geeignet ist. Ferner wurde, aufgrund der Analyse des historischen Bestands, von der Denkmalpflege ein zementfreies Putzsystem gefordert. Durch den Einsatz eines FL-gebundenen Leichtputzes konnte die geringe Druckfestigkeit von max. 3 MPa, die erhöhte Auftragsstärke bis zu 5 - 6 cm Dicke und die Materialforderung ohne Zementzusatz verwirklicht werden.

Ausführung

Als Unterputz wurde ein Leichtputz mit Bims, Perlit und Vermicullit auf Basis eines FL-Bindemittels eingesetzt.
Nach einer ausreichenden Standzeit (Carbonatisierungstiefe >3 - 5 mm) wurde die Festigkeit (Kratzprobe) überprüft (Abb. 10) und ein NHL-gebundener Oberputz, mit angepasster Festigkeit, aufgebracht. In diesen Putz wurden die Quaderung und die Zierelemente eingearbeitet.



Abb. 10: Kratzprobe an der ausgehärteten Putzoberfläche

Die Abbildung 11 zeigt die fertiggestellte Putzoberfläche vor dem Farbanstrich. Als Farbe wurde eine nicht hydrophobe Sol-Silikatfarbe mit Quadermalerei aufgebracht (Abb. 12). Die Wasseraufnahmewerte der Farbe wurden weitgehend an die Wasseraufnahmewerte des Putzes mit Werten von ca. 2 $kg/m^2\sqrt{h}$ angepasst.



Abb.11: Quaderritzung und Ornamentik



Abb. 12: Quadermalerei nach Farbbefund

Die Fertigstellung (Abb. 13) des Fassadenbereichs am Schloss Worms-Herrnsheim erfolgte im November 2014.



Abb. 13: Fertiggestellter Fassadenbereich am Schloss

4. Literatur

[1] Vitruvius (25 v. Chr.): Zehn Bücher über Architektur. Übersetzt und mit Anmerkungen versehen von Curt Fensterbusch. Wissenschaftliche Buchgesellschaft, Darmstadt, 3. Auflage, 1981.

[2] IFS- Bericht Nr. 19-2004: Kalkmörtel und Kalkfarbe. Gestern, heute … und morgen? IFS Mainz 2004.

tubag Trass Vertrieb GmbH & Co. KGKonformitätskriterien; Deutsche Fassung EN 459-1:2010; Teil 2 (2010-12): Prüfverfahren; Deutsche Fassung EN 459-2:2010; Teil 3 (2011-08): Konformitätsbewertung; Deutsche Fassung EN 459-3:2011. Beuth Verlag, Berlin.

[4] B. Joschko, S. Haas, M. Ivanov, D. Klein, S. Kuhnt, B. Middendorf, S.-O.Schmidt (2013): Einfluss der Zusammensetzung Formulierter Kalk (FL) auf die Mörteleigenschaften - *Bildung eines Korrelationsmodells zur Mischungsoptimierung ,* Forschungsbericht Nr. 2/13, Forschungsgemeinschaft Kalk und Mörtel e.V.

Ansprechpartner:

Dr. Petra Manuela Egloffstein ^ egloffstein@ifs-mainz.de
Institut für Steinkonservierung
Große Langgasse 29
55116 Mainz

Wilhelm Walter Simon w.simon@tubag.de
Fa. tubag Trass Vertrieb GmbH & Co. KG
Bundesstraße 256
56642 Kruft

Lorencik, S.[12], Yu, Q.L.[2], Brouwers, H.J.H. [2]

[1] Material innovation institute, Mekelweg 2, P.O. Box 5008, 2600 GA Delft, The Netherlands
[2] Department of the Built Environment, Eindhoven University of Technology, Rondom 70 5612AP Eindhoven, The Netherlands

Indoor air improvement by acrylic coating modified by carbon-doped titanium dioxide

1. Introduction

The increased public concern about the environmental pollution has led to the development of effective pollutants removal technologies, which are better known as advanced oxidation processes (AOPs). Among these AOPs, a great interest has been paid to photocatalytic oxidation (PCO) due to its potential to degrade a wide range of inorganic and organic pollutants in the air or in the aqueous media under ambient conditions without significant energy demands.

The goal of the current research is to develop a passive photocatalytic material to improve the indoor air quality. This is achieved by direct incorporation of carbon-doped titanium dioxide (C-TiO_2) modified by nano-silica into a water-based acrylic coating. Wall covering carrier was chosen due to its potentially large active surface and its wide application indoors. The effect of C-TiO_2 and/or nS loading and the effect of the dosage of applied photocatalytic coating are evaluated by means of the degradation of common inorganic pollutant (nitric oxide) under various conditions representing indoor environment.

2. Experimental

2.1. Materials

The C-TiO_2 powder (KRONOClean 7000; designated KC7000) and a trial water-based suspension containing visible-light responsive carbon-doped titanium dioxide (KRONOClean 7404; designated KC) [1], were used as a photocatalyst (Kronos International). The KC7000 is a C-TiO_2 powder with an anatase TiO_2 content of > 87.5%, density (ρ) of 3.9 g/cm^3, crystallite size approximately 15 nm, with an internal specific surface area A > 225 m^2/g, responsive to a visible light up to nearly 550 nm [1] and application range of 4-9 pH. The KC consists of 40% of solids (mostly C-TiO_2), has a pH of 7-8 (at 20˚C), flash point > 90˚C, a density of 1.35-1.55 g/cm^3 (at 20˚C) and dynamic viscosity < 800 mPas. A colloidal suspension of nano-silica (nS) was applied. The silica suspension is a water-based suspension of nS containing 40% of solids. It has a pH of 9.2-9.9 and a density of 1.3 g/cm^3 (at 25˚C). The carrier, on which the coatings were applied, is wallpaper (WP) consisting of a paper substrate coated with a layer of polyvinylchloride (provided by BN International). The gas mixtures used for the experiments were prepared by mixing nitric oxide (50 ppm in nitrogen) with a synthetic air (Praxair) under the pressure of 1.0-1.2 bar.

2.2. Methods

Coating preparation

The coating preparation was divided into several steps: (1) evaluation of the photocatalyst type; (2) evaluation of the nS modification; (3) evaluation of the modified photocatalyst incorporation.

(1) Evaluation of the photocatalyst type

The effect of the direct incorporation of KC7000 or KC into a water-based acrylic top coating is studied. Various dosages of the photocatalysts were incorporated into the water-based coating, as presented in **Table 1**. Coatings containing powder photocatalyst were designated PC and coatings containing suspension photocatalyst were designated SC. The number behind the designation indicates the mass % of the photocatalyst based on the mass of the water-based coating. Coatings were applied on the WP carrier in one layer.

Table 1: Composition and calculated dosages of the tested coatings

Designation	PC10	PC20	PC30	PC40	SC10	SC20	SC30	SC40
C-TiO_2 dosage [mg/cm^2]	0.13	0.26	0.39	0.52	0.20*	0.40*	0.60*	0.80*

*contains surfactant

(2) Evaluation of the nS modification

Two series of coatings were prepared, coated and evaluated. The coatings made with the KC suspension without any modification were designated KC. The coatings containing the KC suspension modified with 10 mass% of silica (relative to C-TiO_2 mass) were designated KCS. Each formulation was applied (without the water-based coating) on the WP carrier in one (L1), two (L2) or three (L3) layers in order to evaluate the increased dosage of the coating. The dosages based on the density of the applied materials are presented in **Table 2**.

Table 2: Composition and calculated dosages of the tested coatings

Designation	**Dosages** [mg/cm^2]		
	Wet coating	**C-TiO_2**	**SiO_2**
KCL1	1.15	0.452	0.001
KCL2	2.30	0.905	0.002
KCL3	3.46	1.356	0.004
KCSL1	1.16	0.407	0.048
KCSL2	2.32	0.813	0.096
KCSL3	3.48	1.221	0.144

(3) Evaluation of the modified photocatalyst incorporation

The suspensions containing 5-20 mass% of nS relative to C-TiO_2 (designated “KCs5-20”) were prepared. Afterwards, prepared suspensions were incorporated into the water-based coating under the 1:1 mass ratio. The prepared coatings containing 5, 10, 15 and 20% of silica by the mass of C-TiO_2 incorporated into the water-based coating were designated KCsT5, KCsT10, KCsT15 and KCsT20, respectively.

All photocatalysts were incorporated into the water-based coating during the mixing phase. The mixing was performed by a high-energy mixer (L5M, Silverson) equipped with a square-hole high-sheer screen head suitable for the preparation of emulsions and fine colloidal suspensions. The mixing was fixed to 5000 rpm for 20 minutes. The nS modification was achieved by mixing of the photocatalyst for 20 minutes under 5000 rpm and drop wise addition of silica suspension in the first 60 seconds. All coatings were applied on top of the prepared carrier by a drawdown coating method, applying a wire-wound metering rod (**Figure 1**). Wallpaper carrier (WP) with dimensions of 200 x 100 mm^2 was used. A wire-wound metering rod type US4 was used for all coating applications. The US4 metering rod coats one layer with a wet thickness of 8 µm. The curing was achieved by an infrared irradiation (IR) generated by an IR dryer TEXFLASH (Acos Graf) with a 6000 W infrared heat source.

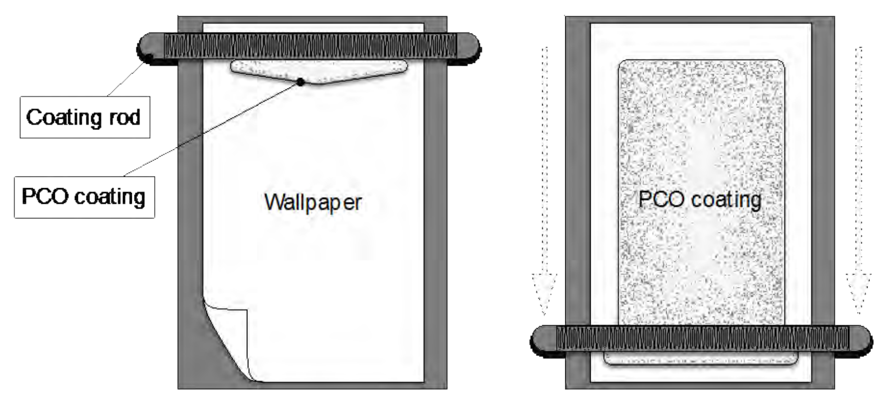


Figure 1: Plug-flow experimental set-up scheme

The PCO efficiency could be greatly suppressed due to the coverage of the photocatalyst by, for instance, organic groups present in the coatings. Therefore, pre-treatment procedures were implemented here to degrade this covering layer, in order to expose the photocatalytic particles to environment and to promote photocatalytic efficiency of the coatings. The pre-treatment was carried out, either by the ultraviolet light irradiation of the samples for a certain period or by washing the samples by demineralized water, in order to degrade the hindering layer and to expose the photocatalytic particles. The applied light source was composed of three fluorescent tubes of 25 W each, emitting UV-A radiation (300-400 nm), set to the light intensity of 10 W/m^2 measured in UV-A region close to the surface of the tested samples.

All coatings were tested for PCO efficiency under plug-flow conditions. The plug-flow experiments, stated in ISO 22197-1, were modified in order to simulate indoor conditions more precisely by the use of visible irradiation, reduced flow rate (1-3 L/min) and reduced pollutant concentrations (0.1-0.5 ppm). The applied light source was composed of three fluorescent cool daylight lamps (VIS) of 25 W each, emitting a visible light irradiation with the wavelength 400-700 nm, set to the intensity of 10 W/m^2 measured in a blue-green light region close to the surface of the testing samples. The experimental conditions, such as the pollutant concentration, flow rate, humidity; and light intensity were fully controlled. The temperature and the humidity were measured at the inlet of the reactor. The outlet concentration of model pollutant NO and the production of an intermediate NO_2 was measured and interpreted as NO_x concentration. **Figure 2** shows the scheme of the experimental set-up.

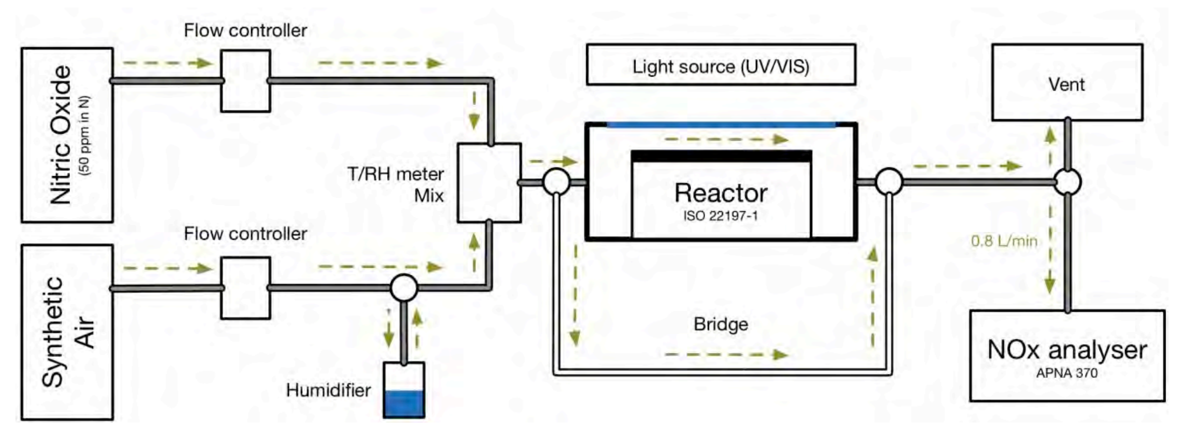


Figure 2: Plug-flow experimental set-up scheme

3. Results and discussion

(1) Evaluation of the photocatalyst type

Figure 3 presents the images of the developed coatings (PC10-30 and SC10-30) applied on wallpaper. It is clear that the particle plays an obvious role on the aesthetic properties of the coatings. The large (micro) particle size of the KC7000 and the chosen application method resulted in a blockage of the voids between the wires, leading to an uneven distribution of the coating along the wallpaper (PC10-PC30). This was not observed in the case when the photocatalytic (nano) suspension was used (SC10-30). The use of the suspension led to obvious benefits in terms of aesthetics and photocatalyst distribution and incorporation.

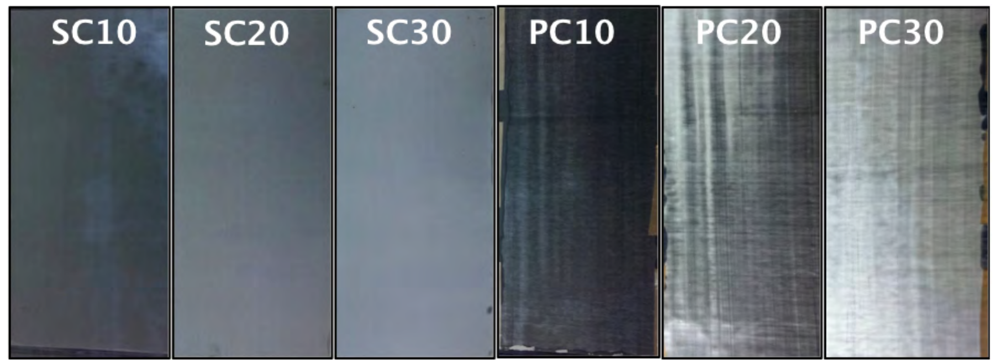


Figure 3: Images of the developed coatings (SC10-30 and PC10-30)

The de-NO_x result showed that about 21% of NO_x was degraded by PC40 under the flow rate of 1.5 L/min. The NO degradation was higher (34% under the flow rate of 1.5 L/min), but the formation of NO_2 decreased the overall PCO efficiency. This can be explained by improper incorporation of the photocatalytic particles into the coating, which was confirmed by the morphology analysis (results not shown).
The de-NOx of the SC40 showed very low NO_x degradation, only about 1% under the flow rate of 1.5 L/min was observed. It was assumed that the cause for such low degradation efficiency was proper incorporation of the photocatalyst into the coating and the hindering of the photocatalytic particles by the surfactant that is necessary to stabilize the nano-particles due to the strong attractive forces. This hindering prevented

the pollutants to reach the surface of the TiO_2 particles and this suggested that a pre-treatment step was highly necessary.

An ultraviolet (UV) treatment was applied to the developed coating prior to the visible light PCO assessment. In order to assess the effect of the pre-treatment duration, five and ten hours long pre-treatments were chosen. **Figure 4** shows the NO_x degradation efficiencies of the SC10-40 under VIS light and various flow rates after being pre-treated for five and ten hours.

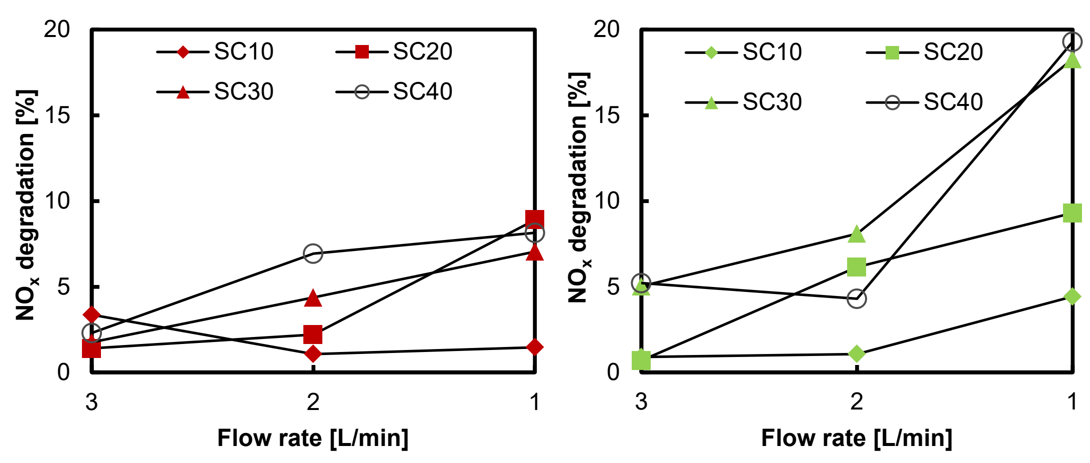


Figure 4: NO_x degradation efficiencies of SC10-40 pre-treated for 5 hours (left) and 10 hours (right) tested under various flow rates

Several remarks can be drawn based on these results: (1) pre-dispersed and stabilized nano-suspension of C-TiO_2 is more suitable than powder; (2) the pre-treatment has a significant effect on the PCO efficiency of the samples; (3) longer pre-treatment results in better PCO efficiency; (4) the best performing samples were SC30 and SC40; (5) flow rate reduction results in significant enhancement of the pollutant degradation.

(2) Evaluation of the nS modification

Figure 5 shows the images of the WP carrier and selected applied coatings. From the images it is clear that the chosen dosage of the coatings leads to loss of transparency due to high amount of solids in the coating. Moreover, the coatings distribution on the carrier is not uniform, which suggests the necessity of using wetting agents in order to improve the wetting ability and reduce the high surface tension of the suspensions.

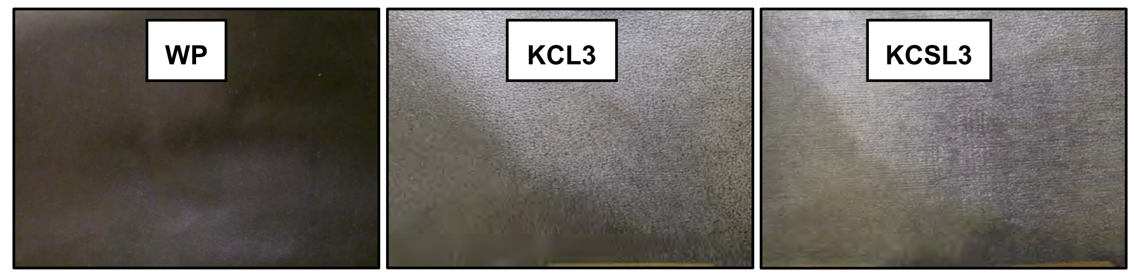


Figure 5: Images of the carrier (WP) and the developed coatings (KCL3 and KCsL3)

Figure 6 shows the UV pre-treatment efficiency results of the KCL1-3 and KCSL1-3 coatings during 10 hours of UV irradiation (10 W/m^2). The results clearly show that the

UV pre-treatment promotes the PCO efficiency. The UV irradiation degrades the covering layer of the photocatalytic particles and exposes them to the environment. The efficiency of the pre-treatment is dependent on the duration of the irradiation, the amount of the applied coating and the silica content.

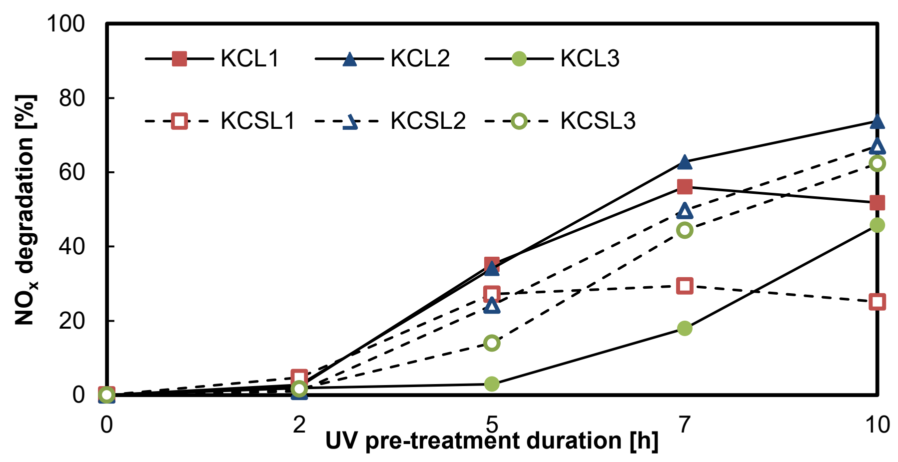


Figure 6: NO_x degradation results of KCL1-3 and KCSL1-3 tested under UV irradiation

The increasing coating dosage causes a delay in the PCO activation rate, which can be well observed e.g. on the KCL1 and KCL3 in the **Figure 7**, where the activation started at 2.5 and 5.1 hours after the start of the irradiation, respectively. This can be explained by increased amount of the surfactant above the C-TiO_2 particles. The silica modification shortened the activation time, e.g. to 2.1 and 3.7 hours for KCSL1 and KCSL3, respectively. The shortened activation time can be explained by improved distribution of the coating, resulting in thinner layer of the coating, or by improved UV light scattering caused by the presence of silica particles.
The results of the NO_x removal assessment on the pre-treated samples, tested for one hour under the visible light irradiation (10 W/m^2), the flow rate of 1.5 L/min and initial model pollutant concentration of 500 ppb, are presented in the **Figure 8.**

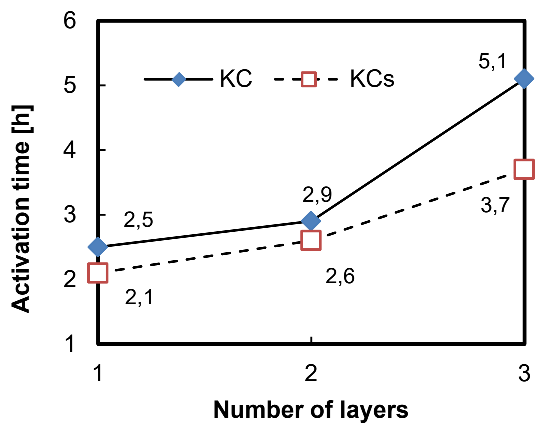


Figure 7: PCO activation times of KCL1-3 and KCSL1-3

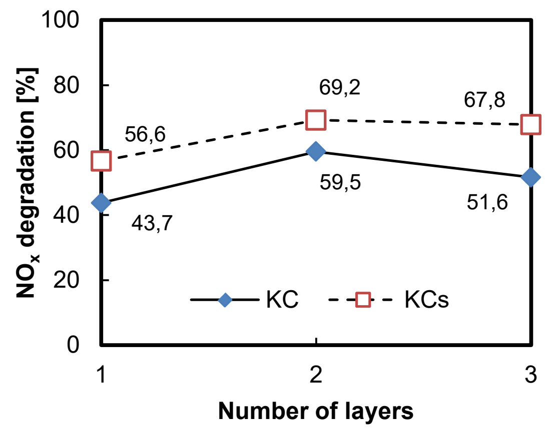


Figure 8: NO_x degradation efficiency of KCL1-3 and KCSL1-3 tested under VIS

The results show that the pre-treated KC coatings exhibit very good NO_x degradation efficiencies in the range of 44% to 60%. The silica-modified coatings show higher degradation efficiencies. The highest NO_x degradation is reached by the two-layered

coatings KCL2 (60%) and KCSL2 (69%). These show an increase of 27% in case of KCL2 and 18% in case of KCSL2, compared to the one-layered coatings, respectively. This was observed elsewhere as well [2]. The improved PCO efficiency can be attributed to the improved light distribution, improved pollutant absorption [3], distribution of the coating due to the improved thermal stability [4], or the high surface area of the silica, which can potentially enhance catalytic activity by making more TiO_2 surface readily available to reactants [5]. The increased coating dosage had a profound effect on the PCO efficiency, which was also reported by other researchers [6]–[8].

(3) Evaluation of the modified photocatalyst incorporation

Figure 9 shows the images of the water-based coating and some selected developed coatings. Images show that the incorporation of the photocatalyst changes the transparency of the coatings, which is caused by the high amount of solids, also observed in the previous section. The incorporation of the KC into the water-based coating results in an improved coating distribution due its wetting agents present in the formulation. The washing pre-treatment resulted in aesthetically better coatings since the coating pre-treated by UV light showed yellowish tint, which was probably caused by the degradation of the water-based coating by UV light.

TC	KCST20.3 W	KCST20.3 UV	KCST10.3 W	KCST10.3 UV

Figure 9: Images of the TC and developed coatings KCST20.3 & KCST10.3 W/UV

Figure 10 and **Figure 11** show the results of the NO_x degradation experiments under visible light irradiation based on the applied pre-treatment (ultraviolet=UV; washing=W).

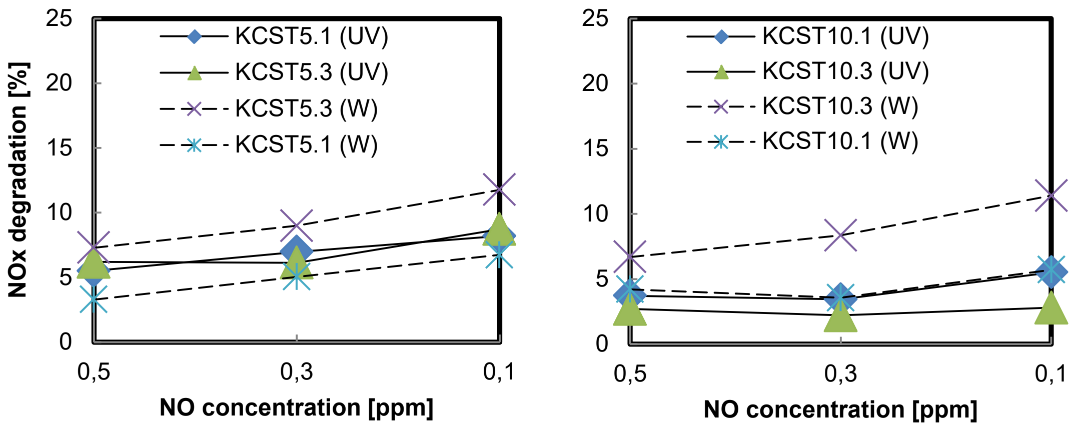


Figure 10: De-NO_X results: KCST5.1/5.3 (UV/W); KCST10.1/10.3 (UV/W)

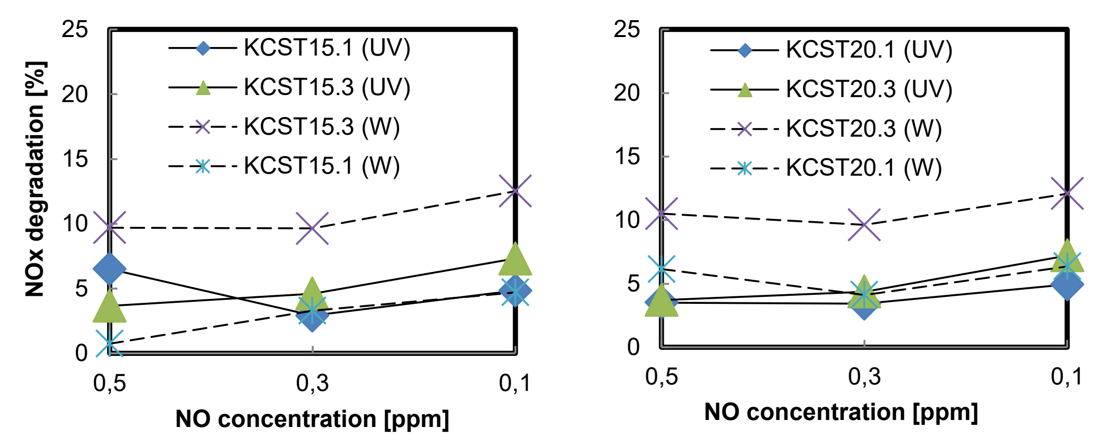


Figure 11: De-NO_x results: KCST15.1/15.3 (UV/W); KCST20.1/20.3 (UV/W)

The results show that in most of the cases the samples that were pre-treated by washing performed better when applied in higher dosages. The best performing coating KCsT15.3 pre-treated by washing degraded 12.5% of NO_x under the initial NO concentration of 0.1 ppm. The washed coatings applied in lower dosage performed similar as the UV pre-treated ones. This suggests that the washing more efficiently exposed the photocatalytic particles when the thickness of the coating was higher and enhanced the PCO activity.

4. Conclusions

The following conclusions can be drawn:

- Nano-suspension of C-TiO_2 was found to be more suitable for the incorporation to the water-based coating than powder C-TiO_2;
- Pre-treatment was found to be necessary in order to “activate” the developed photocatalytic coatings containing C-TiO_2 suspension;
- Modification by nS was found to be beneficial, increasing PCO efficiency, shortening activation time and improving durability;
- The incorporation of the photocatalyst into water-based coating improved its wetting ability, but decreased its PCO efficiency;
- The increasing dosage of the developed coating has a beneficial effect on the PCO efficiency depending on the pre-treatment duration;
- Washing pre-treatment was found to be more suitable than UV irradiation, resulting in aesthetically better coatings with higher PCO efficiency.

References

[1] S. Bloss and L. Elfenthal, “Doped Titanium Dioxide as a photocatalyst for UV and visible light,” in *International RILEM symposium on Photocatalysis, Environment and Construction Materials*, 2007, no. October, pp. 31–38.

[2] K. Guan, “Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and self-cleaning effect of TiO2/SiO2 films,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 191, no. 2–3, pp. 155–160, Feb. 2005.

[3] L. Zhou, S. Yan, B. Tian, J. Zhang, and M. Anpo, “Preparation of TiO2–SiO2 film with high photocatalytic activity on PET substrate,” *Mater. Lett.*, vol. 60, no. 3, pp. 396–399, Feb. 2006.

[4] X. Fu, L. A. Clark, Q. Yang, and M. A. Anderson, “Enhanced Photocatalytic Performance of Titania-Based Binary Metal Oxides: TiO 2 /SiO 2 and TiO 2 /ZrO 2,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 30, no. 2, pp. 647–653, Jan. 1996.

[5] Y. Li and S.-J. Kim, “Synthesis and characterization of Nano titania particles embedded in mesoporous silica with both high photocatalytic activity and adsorption capability.,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 25, pp. 12309–15, Jun. 2005.

[6] Y. Chen and D. D. Dionysiou, “Correlation of structural properties and film thickness to photocatalytic activity of thick TiO2 films coated on stainless steel,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 69, no. 1–2, pp. 24–33, Dec. 2006.

[7] J. Krýsa, M. Baudys, M. Zlámal, H. Krýsová, M. Morozová, and P. Klusoň, “Photocatalytic and photoelectrochemical properties of sol–gel TiO2 films of controlled thickness and porosity,” *Catal. Today*, vol. 230, pp. 2–7, Jul. 2014.

[8] C.-Y. Wu, Y.-L. Lee, Y.-S. Lo, C.-J. Lin, and C.-H. Wu, “Thickness-dependent photocatalytic performance of nanocrystalline TiO2 thin films prepared by sol–gel spin coating,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 280, pp. 737–744, Sep. 2013.

Author:

Dipl.-Eng. Stepan Lorencik s.lorencik@tue.nl
Materials innovation institute (M2i)
Eindhoven University of Technology
Rondom 70
5612AP Eindhoven
The Netherlands

Dr. Qingliang Yu q.yu@bwk.tue.nl
Eindhoven University of Technology
Rondom 70
5612AP Eindhoven
The Netherlands

Prof. dr. ir. H.J.H. Brouwers jos.brouwers@tue.nl
Eindhoven University of Technology
Rondom 70
5612AP Eindhoven
The Netherlands

Zach, J., Hela, R., Sedlmajer, M., Novák, V., Petránek, V.

Development of waterproof masonry structures for floods areas

1. Indroduction

Buildings are exposed to a great many stresses. One of them is moisture. A building can be under damp stress for all of its service life, starting as early as its construction. All vertical, horizontal and inclined structures can suffer from damp.
Moisture stress acts upon the exterior as well as the interior. In case of interior, it is mainly steam produced during normal operation of the building. One of the main external moisture stresses on the exterior is mainly the action of the weather, i.e. rain, snow and in extreme cases natural disasters – floods. In the case of floods, however, the stress is also hydrostatic pressure and the possibility of flooding of the building from both the exterior as well as interior.
Two basic protection principles can be applied against moisture stress [1, 2]:

Indirect waterproofing principles - they are based on minimising/reduction of moisture load of constructions, for instance by object locating in optimal environment, de-watering of the adjacent environment, increase of construction surface temperature etc. In respect of floods it is a placement of given object in a location with lower flood risk, therefore higher position considering the watercourse causing the floods. However, at present buildings are still often built even in high flood risk locations and these objects must be actively protected.

Direct waterproofing principles – it is the prevention of water and damp penetrating into the structure. The intended properties are attained by means of waterproof (or moisture-proof) materials, e.g. continuous sheet waterproofing, waterproof concrete, injections, surface penetration and impregnation and surface hydrophobisation, etc. Other means of preventing water or moisture from entering the structure are active methods [3, 4, 5], e.g. the electrokinetic method. However, these methods are ineffective when the structure is flooded. In the case of floods, the only effective means of protection appears to be the construction of a waterproof barrier; however, the use of continuous sheet waterproofing is not practical due to vapour diffusion. Traditional waterproofing methods are also rather complicated to apply on both sides of the structure (exterior and interior). The case of protecting a structure from floods is a so-called preventive protection which is another reason why traditional methods are not suitable for this type of protection. An interesting alternative is the construction of hydrophobic structures built using the so-called waterproof technology (in case of masonry structures with full bed and head joint) protected from both sides with hydrophobic plaster. In this case, it is a structure exhibiting normal properties and enabling vapour diffusion; however, during flooding, these structures form a waterproof and non-wetting barrier which protects the non-flooded part of the building from water and damp attack.

2. Experimental program

2.1. Hydrophobisation using silicone preparations

A way of protecting masonry using hydrophobic protection is the hydrophobisation of the masonry elements, joining the masonry using waterproof joints and the application of hydrophobic surface treatment. Hydrophobication alters the physical-chemical properties of a material. Hydrophobic agents create a thin, to naked eye invisible, layer on the surface of the material. Thanks to it, spherical water drops form on the surface and do not soak into the material. Since water cannot enter the structure, it cannot carry any undesirable salts which can cause corrosion, cracking and some other problems [7, 8], [9].

The angle between the surface of the material and the drop is called contact angle. It is defined as the angle between the liquid-solid and liquid-vapour interface. The greater the angle, the more hydrophobic the material. Hydrophobic materials have this angle greater than 90° and therefore are non-wettable. Super-hydrophobic materials even have an angle greater than 120°. It is important to note that although this layer is waterproof, it is permeable to gases and water vapour [8, 10].

Previous laboratory experiments have shown that the best hydrophobic effect is achieved using silicone-based preparations. Silicone-based preparations are resistant to temperatures between -50°C to 200°C, also to temperature change, weather attack and sunlight. The only significant limitation is the use of these materials in situations where there is pressure water in which case the materials do not perform as required [11].

2.2. Test methodology

The masonry elements were hydrophobised (based on experiments conducted during previous research) using a hydrophobic solution based on silane-siloxane microemulsions. THERM type ceramic masonry blocks intended for building envelopes were chosen for hydrophobisation. For easier manipulation, the tests were performed with blocks for 300 mm wall thickness with polished bottom faces, 249 mm high.

Next, the technology of constructing a waterproof structure was designed involving the filling of bed and head joints in 4 lines using a low-expansion polyurethane foam for masonry (Dryfix system).

2.2.1 Methodology of testing masonry block hydrophobisation

For the purposes of the examination of the masonry block hydrophobisation, the following concentrations of the silan-siloxane microemulsion-based hydrophobic agent were chosen: 1:40; 1:50; 1:60; 1:80; 1:100; 1:150 (the hydrophobic agent was diluted with distilled water always shortly before application).

Each of the blocs being tested was weighed and it mass recorded before testing had begun. Subsequently, the blocks were immersed in the corresponding concentration of hydrophobic agent always up to 70 mm from the bottom of the block. The hydrophobisation time was measured so that it was possible to compare the time of hydrophobisation with the effect. After removing from the hydrophobic solution, the block was left to dry on a wooden grate in laboratory conditions. After drying down to stable mass, the blocks were placed on a grate and

and water of the temperature +20±2 °C was added to reach up to 50 mm from the bottom of the blocks. The water level was continually checked and water added in

order to ensure constant testing conditions. Every block was then taken out of the water, placed on a wooden grate for 1 minute for excess water to drip off and weighed. The effect of the hydrophobic agent was observed in the amount of water which was absorbed during the test. The amount of absorbed water was determined by weighing the blocks at a set time interval.

2.2.2. Methodology of examining the hydrophobisation of plasters

Four commonly used plaster mixes were selected for the tests. Their detailed description is in Tab. 1. The mixes were mixed with water according to the manufacturer's recommendation and the consistencies were observed using a flow table according to ČSN EN 1015-3 Methods of test for mortar for masonry - Part 3: Determination of consistence of fresh mortar (by flow table) and the results are in Tab. 1.
Specimens were made from the mixes; always from the pure reference mixture and later with the addition of a hydrophobic agent. A silicone-based hydrophobic agent was chosen The hydrophobic agent was dosed in percentages to the total volume 0.2 % 0.6 % 1.0 %.

Tab. 1: Description and flow table of the selected plaster mixes being tested

ID	Description	Use	Flow table [mm]
A	Industrially produced dry mortar mix for manual and machine application.	Masonry mortar for all types of common masonry elements, for load-bearing walls, partition walls and chimneys.	160
B	Industrially produced hydrophobic dry plaster mix for manual application.	A fine, naturally white rehabilitation plaster for use in interior and exterior. Especially suitable for the rehabilitation of damp and salt-contaminated masonry of old buildings and buildings with heritage status.	150
C	Industrially produced dry plaster mix for manual application on the exterior and interior.	Rough core plaster for hand application useable on the exterior and interior.	149
D	Industrially produced dry mix suitable as masonry mortar as well as universal plaster for manual application.	Masonry mortar for all types of common masonry elements, for load-bearing walls and partition walls. Core plaster for manual application useable on the exterior and interior.	190

In order to test the influence of the addition of the hydrophobic agent into the plaster mixes, specimens sized 40x40x160 mm were made to determine their:

- bulk density according to EN 1015-6 a EN 1015-10,
- adhesive strength after 28 days of curing according toEN 1015-12,
- capillary absorption coefficient according to EN 1015-18.

Bulk density in fresh state was determined based on the differences between the mass of full and empty bar moulds. Bulk density in cured state was determined for curing

time 7 and 28 days and was determined from an arithmetic average of two measurements of the dimensions of the bars and their mass.
For the determination of capillary absorption, the four longer faces of the bars were first treated with a waterproof film. The bars were subsequently broken in the middle and placed on a wooden grate with bottom faces down. After flooding the bars with water up to 10 mm from the bottom face, they were weighed at intervals of 10 and 90 minutes to determine the average capillary absorption C_m [kg·m^{-2}·min$^{-0,5}$] and after 24 hours to determine the average capillary absorption C_m [kg·m^{-2}] of rehabilitation mortars. At the end, the bars were split lengthwise and the height of capillary action was measured on the fracture.
Adhesive strength of the mixtures was determined with a reference surface – concrete and on ceramic masonry blocks. The mixtures were applied in 10 mm thick layers and left for 28 days to cure. Adhesive strength was tested for each combination always with two steel dollies of the diameter 50 mm glued onto the surface. After cutting around the dollies in a way in accordance with the appropriate standard, the adhesive strength was determined using the DYNA Z 16 device.

3. Results and discussion

3.1. Results and discussion of the hydrophobisation of the ceramic blocks

The capillary absorption results for the ceramic masonry blocks are in Fig. 1. Black means reference – non-hydrophobic block, other colours represent the use of a hydrophobic agent at a given concentration.

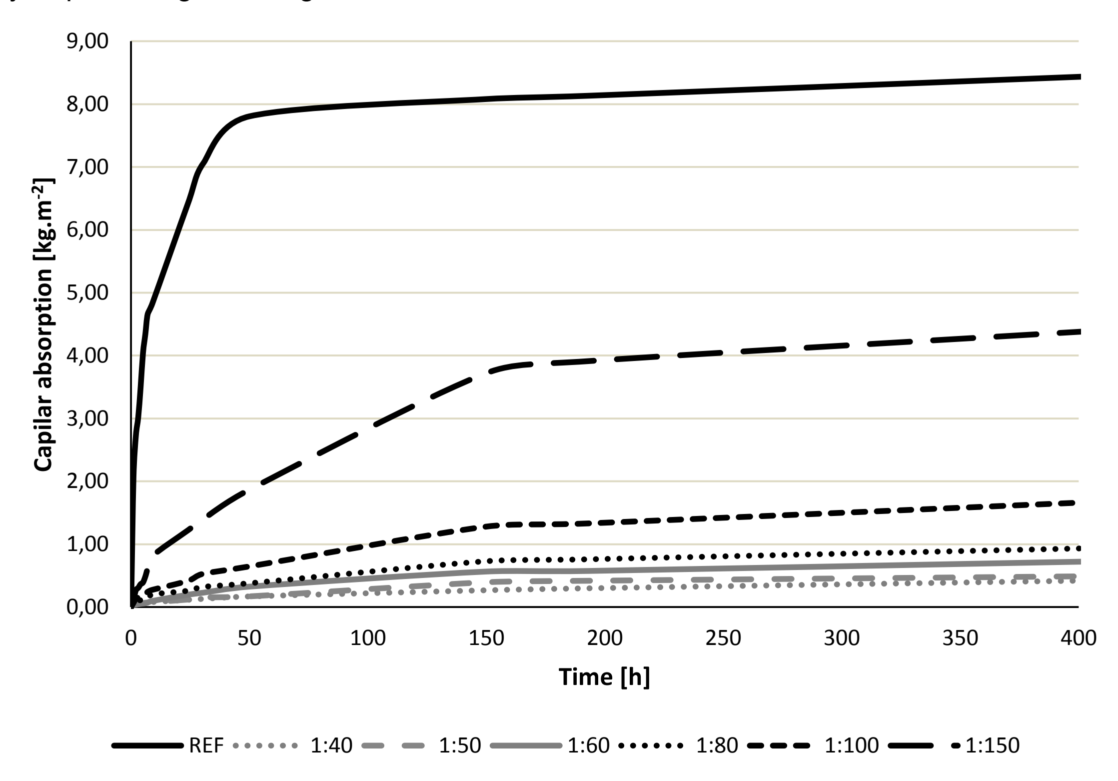


Fig. 1: Progression of capillary absorption with the use of the hydrophobic agent in comparison with a reference – non-hydrophobic block

The results indicate that the blocks hydrophobised at the concentration 1:80 exhibited at the time 400 hours minimal absorption below 1.2 kg·m^{-2}. After diluting the hydrophobic agent down to 1:100, absorption deteriorated to 2 kg·m^{-2}. At the concentration of 1:150, the increase was to 4.3 kg·m^{-2}.
Colour identification using liquid dye was tested only with the most effective concentration of the hydrophobic agent, i.e. 1:40.
The dye was added both into the hydrophobic solution and when soaking the blocks in water containing the dye. In case of using the dye solution alone, the variants of pigmentation and subsequent hydrophobisation as well as hydrophobisation and subsequent pigmentation were tested. In both these cases, the blocks were soaked in the solutions at the interval of 30 s. The results of the capillary absorption test with the use of dye are in Fig. 2 below.

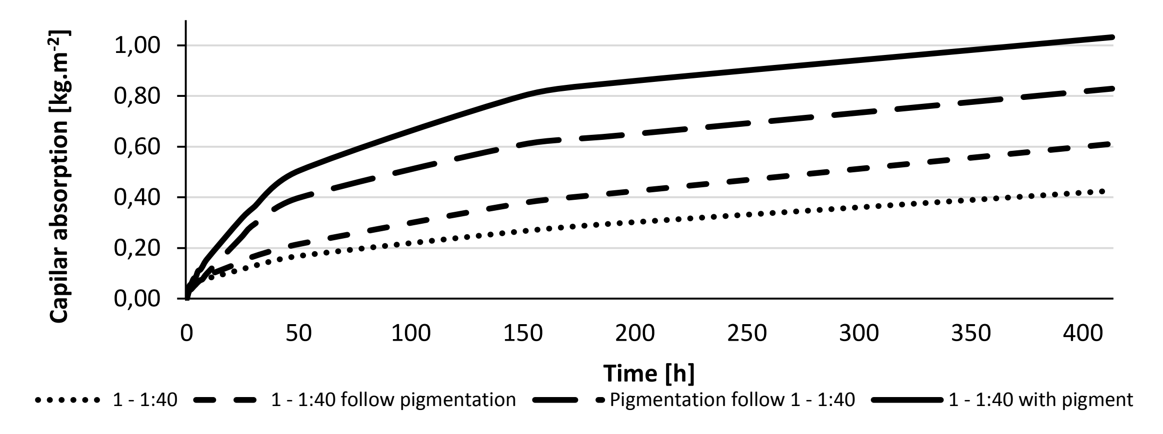


Fig. 2: Comparison of masonry block capillary absorption using pure hydrophobiser and hydrophobiser combined with pigment.

The results of hydrophobisation of the ceramic masonry blocks indicate that the use of the hydrophobic agent can bring significant reduction in the absorption of the ceramic blocks even at low concentrations of the hydrophobic solution. The use of dye together with the hydrophobic solution brings a slight decrease of the hydrophobic effect. However, this decrease is negligible and the hydrophobic effect is very good even when the dye is used.

3.2. Results and discussion of the hydrophobisation of plasters

Bulk density was observed in all the mixtures being tested. Specifically, bulk density in fresh state and bulk density during curing, i.e. after 7 and 28 days. Bulk density in fresh state was determined according to EN 1015-6 and in hardened state according to EN 1015-10.

Tab. 2: Bulk density mixures

Hydrophobiser [%]	fresh state [kg·m^{-3}]				7 days [kg·m^{-3}]				28 days [kg·m^{-3}]			
	0	0.2	0.6	1.0	0	0.2	0.6	1.0	0	0.2	0.6	1.0
A	1947	1878	1911	1855	1721	1631	1656	1638	1749	1575	1642	1620
B	1950	1953	1924	1979	1694	1720	1705	1654	1724	1696	1688	1601
C	2051	1953	1859	1784	1854	1748	1643	1594	1824	1711	1592	1581
D	1813	1784	1641	1634	1552	1516	1410	1458	1504	1453	1386	1385

The data indicate that the addition of the hydrophobic solution into the mortar brings a reduction of bulk density in fresh state and during curing almost in all cases. A dependency was found between the amount of hydrophobic solution added to the mixture and bulk density. The greater amount of hydrophobic agent is added, the lower bulk density.

Capillary absorption was tested according to EN 1015-18 Methods of test for mortar for masonry – Part 18: Determination of water absorption coefficient due to capillary action of hardened mortar. The measurement was performed according to the method for conventional as well as rehabilitation mortars.

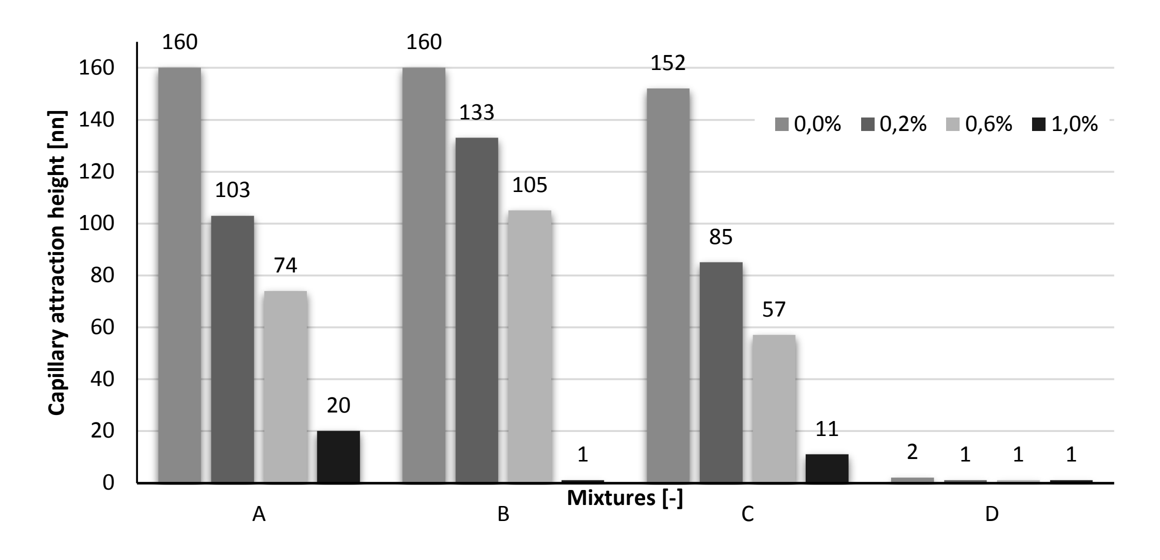


Fig. 3: The influence of the addition of the hydrophobic solution to the height of capillary action

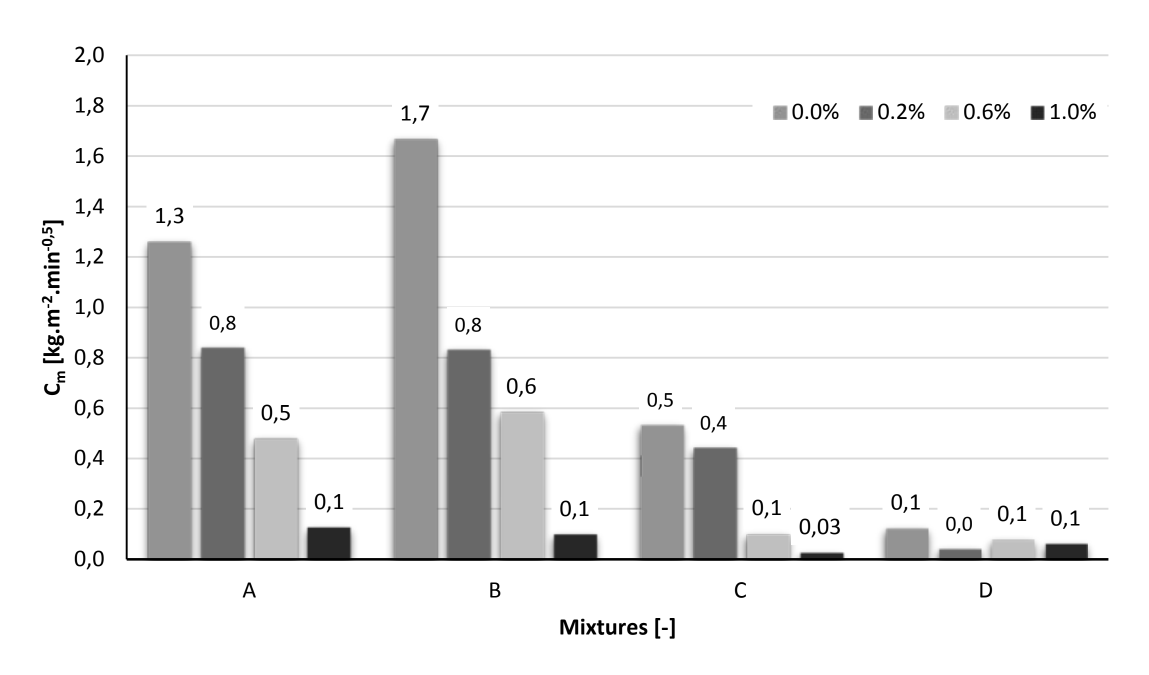


Fig. 4: The influence of the hydrophobic solution on the average capillary absorption coefficient for the mortar mixtures

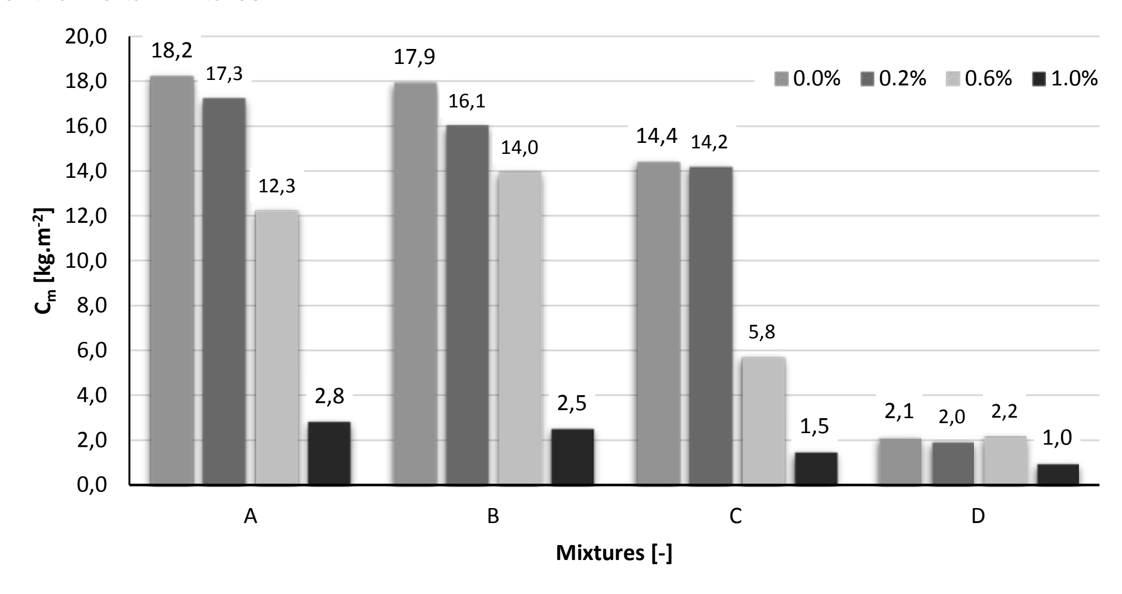


Fig. 5: The influence of the hydrophobic solution on the average capillary absorption coefficient for the mixtures of rehabilitation mortars

The values of capillary absorption and height of capillary action in Fig. 3, Fig. 4 and Fig. 5 clearly indicate a positive effect of the addition of the hydrophobic solution into the mortars. A direct dependency has been proved between the increase of the amount of hydrophobic solution and capillary absorption coefficient, where the dosage of the hydrophobic solution is increased, the capillary absorption coefficient values decrease in all the tested mixtures. The addition of 1.0 % hydrophobic solution in the mortar mixes being tested has brought similar properties of capillary absorption as in rehabilitation plasters. Adhesive strength was determined according to EN 1015-12

Methods of test for mortar for masonry – Part 12: Determination of adhesive strength of hardened rendering and plastering mortars on substrates.

Tab. 3: Influence of the addition of the hydrophobic agent on the adhesive strength of the mixtures on ceramic and concrete substrate

Hydrophobiser [%]	0		0.2		0.6		1.0	
Adhesion	Conc. f_t [MPa]	Brick f_t [MPa]	Conc. f_t [MPa]	Brick f_t [MPa]	Conc. f_t [MPa]	Brick f_t [MPa]	Conc. f_t [MPa]	Brick f_t [MPa]
A	0.12	0.03	0.14	0.06	0,11	0,07	0.13	0.03
B	0.10	0.05	0.11	0.03	0.21	0.07	0.11	0.05
C	0.54	0.03	0.10	0.12	0.54	0.05	0.34	0.12
D	0.23	0.22	0.19	0.37	0.11	0.24	0.09	0.27

The results do not indicate any influence of the hydrophobic solution on the adhesive strength of the mixtures to concrete and ceramic surface. Thus, the addition of the hydrophobic solution has no influence on the adhesive strength of the mixtures.

The addition of the hydrophobic solution into the mixtures has brought a significant decrease in the capillary absorption coefficient to values as low as those of rehabilitation mixes without any influence on the other properties being observed, such as bulk density and adhesive strength.

4. Conclusions

The research has succeeded in the design of a technology of constructing waterproof masonry based on the use of hydrophobic ceramic masonry blocks bound in the head and bed joint and combined with hydrophobic surface treatment (plaster) on the exterior and interior. This masonry ought to be applicable in the construction of the lower brickwork up to the level of expectable flooding.
When performing the experiments, it was found that the application of hydrophobic solutions to the surface of ceramic masonry blocks as well as plaster mixes brought a significant reduction in water absorption of the components. It is the reduction of absorption of the components that enables a masonry system suitable for areas with higher damp stress. At the same time, this masonry can be used in preventive cases as a measure against random water stress. Here it is also possible to assume a successful application of these masonry components in the investigation and research of a masonry system designed for flood areas. Real cooperation of the elements, including effective solution to head and bed joints for this masonry is currently being investigated.

Acknowledgement

This paper was elaborated with the financial support of the project TA04020920 “Research and development of advanced masonry systems for safe and environmentally and energy-efficient construction” and project No. LO1408 "AdMaS UP - Advanced Materials, Structures and Technologies", supported by Ministry of Education, Youth and Sports under the „National Sustainability Programme I".

References

[1] *Czech standard CSN P 73 0600 Waterproofing of buildings - Basic provisions*, Prague: Czech standards Institute, 2000

[2] *Czech standard CSN P 73 0610 Waterproofing of buildings - The rehabilitation of damp masonry and additional protection of buildings against ground moisture and against atmospheric water - Basic provision,* Prague: Czech standards Institute, 2000

[3] Beden, D.; Manko, Z.: *Influence of selected hydrophobic agents on some properties of autoclaving cellular concrete (ACC)*, Construction and Building Materials, 25, 2011, pp. 282-287

[4] MEDEIROS, HELENE. Efficacy of surface hydrophobic agents in reducing water and chloride ion penetration in concrete, Mater Struct, 41, 2008, pp. 59–71

[5] Wolff, L.; Raupach, M.: *Hydrophobation of concrete products*, Betonwerk und Fertigteil-Technik, 69 (10), 2003, pp. 12–21

[6] *Czech standard CSN P 73 0606 Waterproofing of buildings - Continuous sheet water proofing - Basic provisions*, Prague: Czech standards Institute, 2000

[7] Balík, M.: *Odvlhčování staveb. 2.*, Stavitel, 2008

[8] Kotlík, P.: *Hydrofobizace stavebních materiálů* [online], 2008, [cit. 2015-02-26].

[9] Bamoharram, F.; Heravi M.; Saneinezhad, S.; Ayati, A.: *Synthesis of a nano organo-silicon compound for building materials waterproofing, using heteropolyacids as a green and eco-friendly catalyst*. Progress in Organic

[10] *Surface science techniques* [online], 2013, [cit. 2015-02-27]

[11] Drochytka, R.: *Plastic substances*, Study support, VUT Brno, Brno, 2007

Contact:

Ing. Jiří Zach, Ph.D. zach.j@fce.vutbr.cz
Brno university of technology
Faculty of Civil Engineering
Veveří 331/95
602 00 Brno

Kotan, E., Müller, H. S.

Untersuchungen zum Ermüdungsverhalten von Sandstein – ein Beitrag zur Herleitung eines Prognosemodells für die Verwitterung von Sandstein

1. Einleitung

Die Zerstörung der Natursteinoberflächen kulturhistorisch wertvoller Bau- und Kunstdenkmäler durch Witterungseinflüsse ist ein Problemfeld, womit sich die Fachwelt insbesondere in den letzten Jahrzehnten intensiv beschäftigt hat. Von maßgeblicher Bedeutung für die Verwitterung von Sandsteinen sind die physikalisch bedingten Schädigungsprozesse. Vielfach bestimmen ausschließlich sie den zeitlichen Verlauf der Schädigung und die Charakteristik der Schadensbilder.

Eingehende Untersuchungen der Verwitterungsprozesse belegen, dass die Gesteinsverwitterung im Wesentlichen auf stetig wechselnde Temperatur- und Feuchteeinwirkungen, teils in Verbindung mit Frost und Eisbildung sowie auf zum Teil auftretende Kristallisationsprozesse gelöster Salze im Gestein, zurückgeführt werden kann [1, 2]. Zur Beschreibung der Schädigung infolge dieser maßgebenden Beanspruchungen, die zu einem allmählichen Versagen der Kornbindungen und somit zu einer immer tiefer reichenden Entfestigung des Gesteinsquerschnitts führen, wurde ein entsprechender Modellansatz entwickelt. Hierbei besteht die Kernidee des Verwitterungsmodells für Sandstein in der Transformation von klimatisch induzierten Gefügebeanspruchungen, welche aus numerisch-analytischen Untersuchungen ermittelt werden, in äußere Lastspannungen, deren zyklische Schädigungswirkung anhand von Ermüdungsgesetzen beschrieben werden kann. Zur Beurteilung des dynamischen Zugfestigkeitsverhaltens von Sandstein wurden umfangreiche Ermüdungsversuche durchgeführt. Das Ziel dieser experimentellen Untersuchungen war die Herleitung von Wöhlerlinien, die in Kombination mit geeigneten Schadensakkumulationshypothesen die Aufstellung des beabsichtigten Prognosemodells ermöglichen.

2. Experimentelle Untersuchungen

2.1. Ausgangsmaterial

Als Ausgangsmaterial für die experimentellen Untersuchungen wurde der Postaer Sandstein der Gesteinsvarietät Mühlleite herangezogen. Bei diesem Sandstein handelt es sich um einen mittelkörnigen, kieselig gebundenen Elbsandstein von beiger bis hellbrauner Farbe, der durch ungleichmäßig verteilt auftretende Eisenbänderungen sowie zum Teil gehäuft auftretende dunkelbraune Eisenoxidflecken gekennzeichnet ist (vgl. Abbildung 1).

Es wurden umfangreiche experimentelle Untersuchungen zur Charakterisierung des besagten Sandsteinmaterials hinsichtlich struktureller Besonderheiten (Porosität, Porengrößenverteilung, Korngrößenverteilung u. a.) sowie hinsichtlich seiner mechanischen Widerstandsfähigkeit (Zugtragfähigkeit, Ermüdungsverhalten u. a.) durchgeführt. Auf Untersuchungsergebnisse zu allgemeinen Materialkennwerten sowie zu den strukturellen Eigenschaften des herangezogenen Sandsteinmaterials wird im Rahmen die-

ses Beitrags nicht eingegangen – die entsprechenden Darstellungen sind [3, 4] zu entnehmen. Im Folgenden wird auf die Vorgehensweise sowie auf die erzielten Ergebnisse zur Charakterisierung der mechanischen Widerstandsfähigkeit eingegangen.

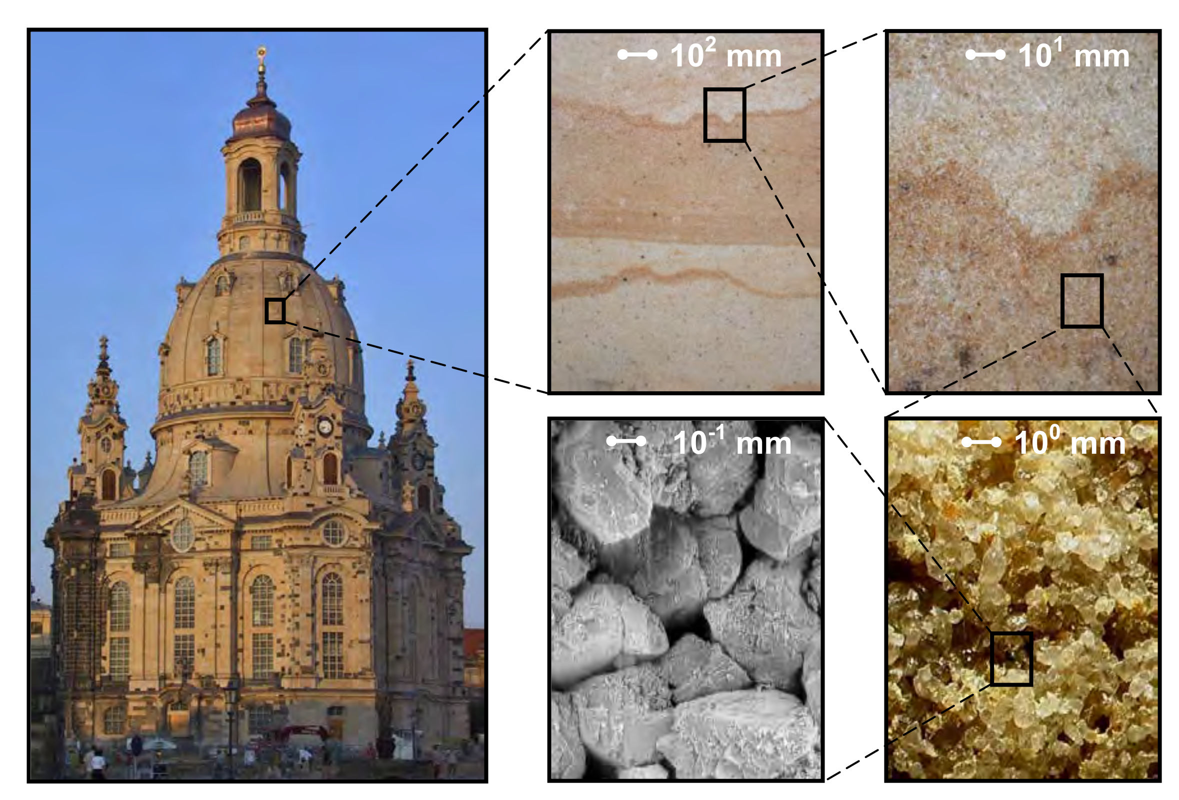


Abb.1: Frauenkirche Dresden und das strukturelle Erscheinungsbild des Postaer Sandsteins in unterschiedlichen Vergrößerungen

2.2. Untersuchungen zur Beurteilung mechanischer Eigenschaften

Neben den statischen und bruchmechanischen Zugversuchen bei unterschiedlichen Temperatur- (2, 20 bzw. 50 °C) und Feuchtebedingungen (33, 65 bzw. 94 % r. F.) wurden auch experimentelle Untersuchungen zur Bestimmung des dynamischen Zugfestigkeitsverhaltens von Sandstein durchgeführt.

2.2.1. Bestimmung statischer Festigkeiten und des E-Moduls

Druckfestigkeit
Die Druckfestigkeiten des untersuchten Sandsteins wurden an Würfeln mit einer Kantenlänge von 50 mm bestimmt. Hierfür wurden je Schichtungsorientierung fünf Einzelversuche durchgeführt, wobei eine kraftgesteuerte Lastaufbringung mit einer Belastungsgeschwindigkeit von 1,0 N/mm² je Sekunde bis zum Eintritt des Versagens der Prüfkörper erfolgte. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

Elastizitätsmodul
Der statische Elastizitätsmodul wurde aus der Steigung der Tangente an die Spannungs-Dehnungsbeziehung im linear-elastischen Bereich ermittelt. Die anhand von Druckversuchen ermittelten Werte für den statischen E-Modul des Postaer Sandsteins

der Gesteinsvarietät Mühlleite sind ebenfalls in der Tabelle 1 aufgeführt. Den angegebenen Mittelwerten liegen jeweils fünf Einzelversuchsergebnisse zugrunde.

Zugfestigkeit (gemäß [4])
Die Zugfestigkeiten des Sandsteinmaterials wurden in [4] an Zylindern mit einer Höhe von 150 mm und einem Durchmesser von 50 mm bestimmt. Die Lasteintragung erfolgte dabei über gelenkig gelagerte Zugstangen und aufgeklebte Stahlstempel auf die Stirnflächen der Prüfzylinder. Die Ergebnisse für die Zugfestigkeiten, die mit Hilfe von insgesamt zehn Einzelmessungen je Schichtungsorientierung ermittelt wurden, sind in der Tabelle 1 wiedergegeben.

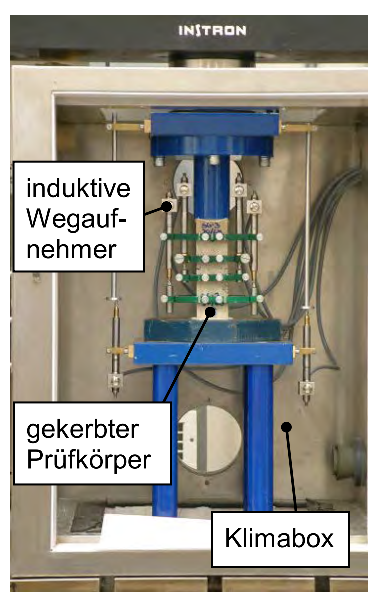
Tab.1: Zusammenstellung mechanischer Kennwerte (Druckfestigkeit, E-Modul, Zugfestigkeit)

Kennwert	Probenanzahl	Mittelwert	Standardabweichung
Druckfestigkeit [N/mm²]			
∥ zur Schichtung	5	59,2	4,83
⊥ zur Schichtung	5	61,2	2,87
E-Modul [N/mm²]			
∥ zur Schichtung	5	11.185	827
⊥ zur Schichtung	5	12.314	424
Zugfestigkeit [N/mm²] (gem. [4])			
∥ zur Schichtung	10	2,61	0,14
⊥ zur Schichtung	10	2,19	0,23

2.2.2. Bruchmechanische Untersuchungen

Um das vollständige Spannungs-Verformungsverhalten des untersuchten Sandsteins auch nach dem Erreichen der Bruchlast versuchstechnisch erfassen zu können, wurde – in Anlehnung an Empfehlungen aus der Literatur [5] – auf gekerbte Probekörper (vgl. Abbildung 2) zurückgegriffen. Die Lasteinleitung erfolgte über steife, verdrehungsbehinderte Stahlplatten, zwischen welchen die gekerbten Sandsteinprismen mittels eines schnell erhärtenden Zweikomponentenklebers auf Methacrylatbasis eingeklebt wurden. Durch die gewählte Behinderung der Probenverdrehung konnte eine stabile und über den Querschnitt der Probe gleichmäßige Rissentwicklung erzielt werden (siehe Abbildung 2 rechts), so dass anhand der verformungsgesteuerten Zugversuche (v = 0,05 mm/min) die gesuchten bzw. benötigten bruchmechanischen Materialkennwerte, wie z. B. die Bruchenergie G_F und die Spannungs-Rissöffnungsbeziehung gewonnen werden konnten.

In Abbildung 2 rechts ist exemplarisch eine aus den zuvor genannten Zugversuchen ermittelte Spannungs-Verformungsbeziehung wiedergegeben. Die Auswertung des dargestellten Verlaufs liefert für einen parallel zur Steinschichtung gezogenen Prüfkörper eine Bruchenergie G_F in Höhe von 100 N/m. Entsprechende Zugversuche an gekerbten Sandsteinprismen, die senkrecht zur Steinschichtung geprüft wurden, wiesen durchschnittlich ca. 10 % geringere Bruchenergien auf.



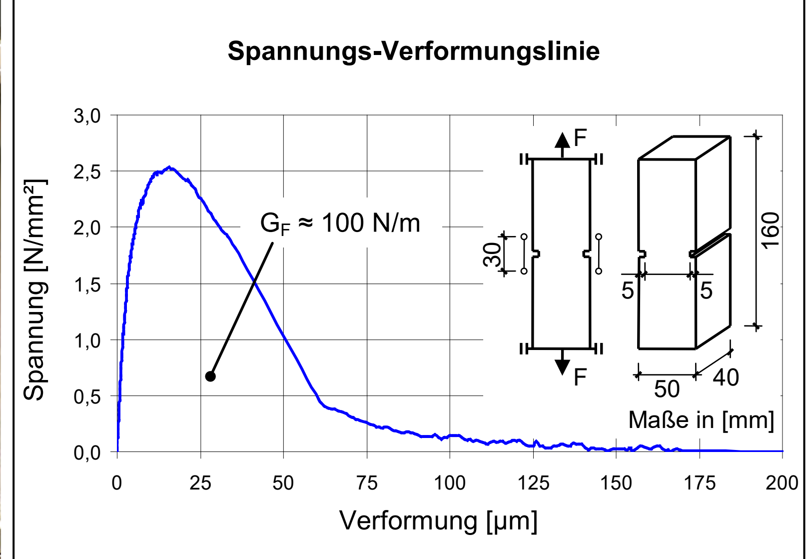


Abb.2: Versuchsaufbau für die Durchführung der bruchmechanischen Untersuchungen (links), typischer Verlauf der Messkurven und die Geometrien der gekerbten Zugprismen (rechts)

Weiterhin wurden zentrische Zugversuche an gekerbten Proben bei unterschiedlichen Temperatur- (2, 20 und 50 °C) und Feuchtebedingungen (33, 65 und 94 % r. F.) durchgeführt, um auch eine mögliche Veränderung der Materialkennwerte, wie z. B. Zugfestigkeit, E-Modul und Bruchenergie, infolge der variierenden Umgebungsbedingungen berücksichtigen zu können. Hierfür wurden die Versuche in einer klimatisierbaren Box durchgeführt (siehe auch Abbildung 2). Die wesentlichen Ergebnisse zu den bruchmechanischen Untersuchungen sind in Tabelle 2 und 3 zusammengefasst wiedergegeben.

Tab.2: Ergebnisse der bruchmechanischen Untersuchungen unter verschiedenen Feuchte- und Temperaturbedingungen – Nettozugfestigkeit f_{tn}

Kennwert	Probenanzahl	Mittelwert	Standardabweichung
Nettozugfestigkeit f_{tn} [N/mm²]			
∥ zur Schichtung			
20 °C / 33 % r. F.	10	2,16	0,07
20 °C / 65 % r. F.	10	2,30	0,13
20 °C / 94 % r. F.	10	2,25	0,09
2 °C / 65 % r. F.	10	1,86	0,16
50 °C / 65 % r. F.	10	1,84	0,27
⊥ zur Schichtung			
20 °C / 33 % r. F.	10	1,85	0,13
20 °C / 65 % r. F.	10	1,73	0,17
20 °C / 94 % r. F.	10	1,64	0,16
2 °C / 65 % r. F.	10	1,62	0,29
50 °C / 65 % r. F.	10	1,93	0,17

Tab.3: Ergebnisse der bruchmechanischen Untersuchungen unter verschiedenen Feuchte- und Temperaturbedingungen – Bruchenergie G_F

Kennwert	Probenanzahl	Mittelwert	Standardabweichung
Bruchenergie G_F [N/m]			
∥ zur Schichtung			
20 °C / 33 % r. F.	10	98	3,1
20 °C / 65 % r. F.	10	106	7,1
20 °C / 94 % r. F.	10	100	8,5
2 °C / 65 % r. F.	10	100	5,7
50 °C / 65 % r. F.	10	94	11,4
⊥ zur Schichtung			
20 °C / 33 % r. F.	10	86	10,2
20 °C / 65 % r. F.	10	91	8,5
20 °C / 94 % r. F.	10	86	9,3
2 °C / 65 % r. F.	10	88	9,5
50 °C / 65 % r. F.	10	92	6,5

Sowohl für die Nettozugfestigkeiten f_{tn} als auch für die Bruchenergien G_F konnten keine eindeutigen Abhängigkeiten von den variierenden Feuchte- bzw. Temperaturbedingungen festgestellt werden (vgl. Tabelle 2 und 3). Besonders deutlich zu erkennen ist dieser Umstand bei einer Beanspruchungsrichtung parallel zur Schichtungsrichtung. Hier ergaben sich stets die höchsten Werte für die Nettozugfestigkeit und die Bruchenergie bei einer Prüftemperatur von 20 °C und einer relativen Umgebungsfeuchte von 65 %.

2.2.3. Ermüdungsversuche

Hauptbestandteil der experimentellen Untersuchungen war die Bestimmung des dynamischen Zugfestigkeitsverhaltens von Sandstein anhand von zentrischen Wöhlerversuchen. Dabei wurden möglichst gleichwertige Proben zweckmäßig gestaffelten Schwingungsbeanspruchungen unterworfen und die zugehörigen Bruch-Schwingungsspielzahlen N_i ermittelt (siehe Abbildung 3). Bei der Versuchsdurchführung wurde die Unterspannung σ_u für alle Proben einer Wöhlerreihe konstant gehalten, während die Oberspannung σ_o von Probenserie zu Probenserie so gestaffelt wurde, dass im Verlauf der Versuche nicht nur die abfallende Gerade (Kurve) der Wöhlerlinie beschreibbar wurde, sondern auch die Dauerfestigkeit in Abhängigkeit der Grenz-Lastspielzahl N_{max} abgeschätzt werden konnte. Die Unterspannung σ_u wurde so gewählt, dass reine Zugschwellbeanspruchungen vorlagen.

Als Probekörper kamen in Anlehnung an die statischen Zugversuche gekerbte Sandsteinprismen mit 50 x 40 x 160 mm³ Prüfkörperabmessungen zum Einsatz. Als Umgebungsbedingung wurde das Referenzprüfklima 20 °C / 65 % r. F. eingestellt. Um materialabhängige Schwankungen ausgleichen zu können, waren fünf Versuche je Probenserie und Schichtungsrichtung vorgesehen. Um die Versuchsdauer im vertretbaren Rahmen zu halten, wurde eine obere Grenze von maximal 2 Mio. Lastwechsel festgelegt. In Anlehnung an die statischen Zugversuche wurden auch für die Durchführung der dynamischen Zugversuche die Prüfkörper direkt in der Prüfmaschine zwischen zwei demontierbaren, verdrehungsbehinderten Stahladaptern eingeklebt.

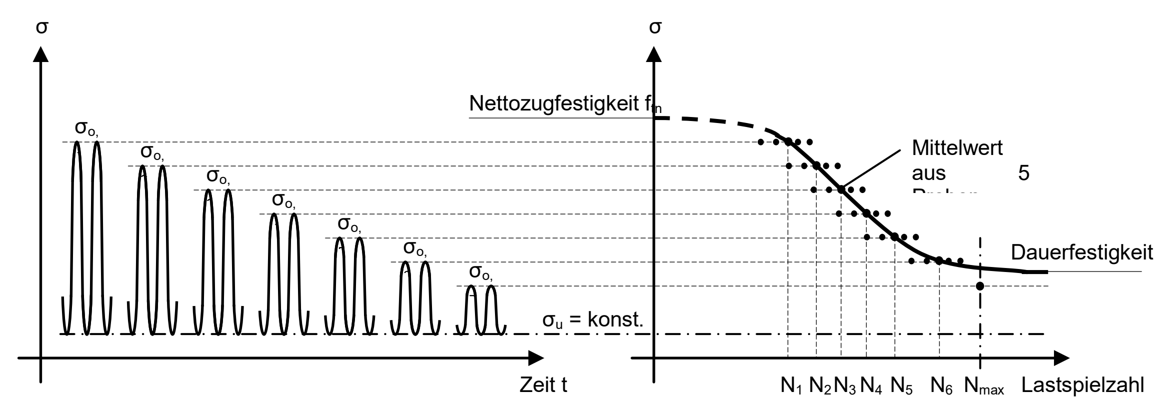
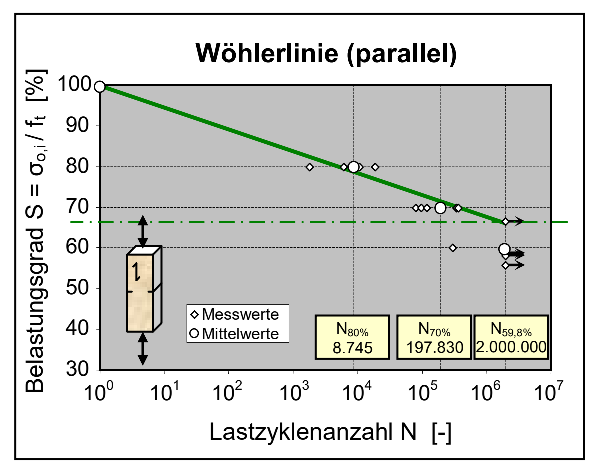


Abb.3: Ermittlung der Wöhlerlinie bei konstanter Unterspannung σ_u

Als Ergebnis der dynamischen Zugversuche konnten die in Abbildung 4 dargestellten Wöhlerlinien ermittelt werden. Das linke Diagramm gibt das Materialverhalten bei einer dynamischen Belastung parallel zur Schichtungsrichtung des Sandsteinmaterials wieder. Bei einem Belastungsgrad von 80 % der statischen Zugfestigkeit des Sandsteins $f_{tn,\parallel}$ = 2,30 N/mm² (vgl. Tabelle 2) hatten die Prüfkörper im Mittel 8.745 Lastzyklen durchfahren bis sie zu Bruch gingen. Bei einem Belastungsgrad von 70 % ergab sich eine mittlere Lastzyklenanzahl von fast 200.000 Lastzyklen und bei einem Belastungsgrad von 60 % wurden 2 Mio. Lastwechsel vollzogen ohne dass es zu einem Versagen der Probe kam.



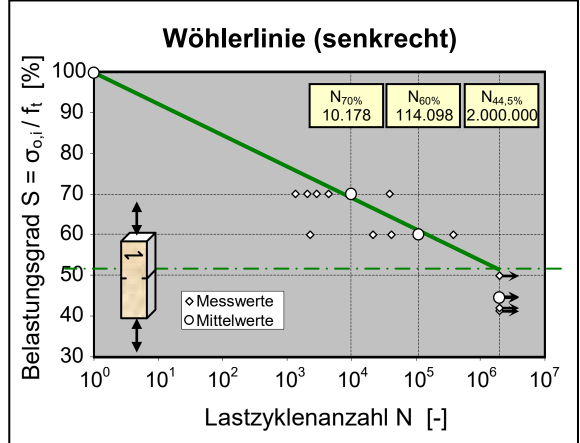


Abb.4: Versuchsergebnisse der dynamischen Zugversuche für eine Belastung parallel zur Schichtungsrichtung (links) und senkrecht zur Schichtungsrichtung (rechts)

Die Ergebnisse der Wöhlerversuche belegen eine unterschiedliche Ermüdungsempfindlichkeit in Abhängigkeit von der Belastungsrichtung. Es zeigte sich, dass bei einer Beanspruchungsrichtung senkrecht zur Schichtungsorientierung des untersuchten Sandsteins geringere Lastwechselzahlen zu einem Materialversagen führen als bei einer entsprechenden zyklischen Zugbeanspruchung parallel zur Orientierung der Schichtung.

Die in Abbildung 4 wiedergegebenen Wöhlerlinien stellen notwendige Informationen über den Materialwiderstand zur Verfügung. Auf der Grundlage der Arbeitshypothese, dass die Verwitterung einen kumulativen mechanischen Entfestigungsprozess darstellt, können nun die Versagenskriterien bei Ermüdung (Wöhler, Palmgren-Miner u. a.) her-

angezogen werden. Sie liefern einen Zusammenhang zwischen der Beanspruchungshöhe, die deutlich kleiner als die Festigkeit sein kann, und der Zeitspanne bis zum Versagen. Damit gelingt die Formulierung des Prognosemodells, welches die allmähliche Entfestigung bei beliebigen klimatischen Beanspruchungen, deren Auswirkungen auf das Sandsteinmaterial mit Hilfe numerischer Analysen quantifiziert werden muss, vorhersagen kann. Hinsichtlich der Vorgehensweise zur Quantifizierung der aus klimatischen Einwirkungen resultierenden Beanspruchungen wird auf [3] verwiesen und in diesem Beitrag nicht näher eingegangen.

3. Formulierung des Prognosemodells

Für die Formulierung des Prognosemodells wird die Elementare Form der Miner-Regel [6] verwendet. Hierfür werden die mit Hilfe der numerischen Analysen in [3] ermittelten jahreszeitlichen Gefügespannungen infolge thermischer und hygrischer Wechselbeanspruchungen herangezogen.

Die rechnerische Schädigungssumme D_{grenz} muss zum derzeitigen Stand der Erkenntnisse zum Ermüdungsverhalten von Sandsteinen noch offen bleiben. Erst mit weiteren eingehenden Untersuchungen wird es möglich sein, die verbliebenen Kenntnislücken zu schließen und das anvisierte Schädigungs-Zeit-Gesetz für Sandstein zu präzisieren. Die bisher erarbeiteten Erkenntnisse lassen die folgende Beschreibung zu.

$$D = a \cdot \sum_i \left(\underbrace{\frac{n_{\Delta\sigma i,th} \cdot K_{th,n}}{N_{\Delta\sigma_i \cdot K_{th,\sigma}}}}_{①} + \underbrace{\frac{n_{\Delta\sigma i,hy} \cdot K_{hy,n}}{N_{\Delta\sigma_i \cdot K_{hy,\sigma}}}}_{②} + \underbrace{\frac{n_{\Delta\sigma i,S}}{N_{\Delta\sigma_i}}}_{③} \right) \leq D_{grenz}$$

① Schädigungsbeitrag infolge thermisch bedingter Wechselbeanspruchungen pro Jahr

② Schädigungsbeitrag infolge hygrisch bedingter Wechselbeanspruchungen pro Jahr

③ Schädigungsbeitrag infolge innerer Sprengdrücke pro Jahr (Frost und/oder Kristallisationsprozesse gelöster Salze)

mit:

D	Schädigungssumme [-]
a	Anzahl der Jahre [-]
i	Schwingbreitenklasse [-]
$n_{\Delta\sigma i,j}$	Anzahl der pro Jahr auftretenden Schwingbreite $\Delta\sigma_i$ infolge der Einwirkung j (**th**ermisch, **hy**grisch, innere **S**prengdrücke) [-]
$N_{\Delta\sigma i}$	Anzahl der ertragbaren Lastwechsel je Schwingbreite $\Delta\sigma_i$ [-], $N_{\parallel} = e^{(100-S)/2,37}$ parallel zur Schichtungsrichtung, siehe [3]; $N_{\perp} = e^{(100-S)/3,36}$ senkrecht zur Schichtungsrichtung, siehe [3]
$K_{th,n}$, $K_{th,\sigma}$	Korrekturfaktoren für die thermisch induzierten Spannungen [-], siehe [3]
$K_{hy,n}$, $K_{hy,\sigma}$	Korrekturfaktoren für die hygrisch induzierten Spannungen [-], siehe [3]

Die Schädigungsbeiträge ① und ② werden mit Hilfe der numerischen Berechnungsergebnisse und den experimentellen Ergebnissen zum Ermüdungsverhalten des Sand-

steins erfasst. Der Schädigungsbeitrag ③, der in [3] ansatzweise für die Eisbildung im Porenraum untersucht wurde, kann im Zuge weiterer Forschungsarbeiten auch um die Beanspruchungsanteile infolge Kristallisationsprozesse gelöster Salze erweitert werden. Die Informationen zur Berücksichtigung des Materialwiderstands von Term ③ sind in $N_{\Delta\sigma i}$ enthalten und stehen bereits mit den oben angegebenen Gleichungen zur Verfügung.

4. Zusammenfassung

Bei der Verwitterung von Sandsteinen sind die physikalisch bedingten Schädigungsprozesse von maßgeblicher Bedeutung. Vielfach bestimmen ausschließlich sie den zeitlichen Verlauf der Schädigung und die Charakteristik der Schadensbilder. Daher stand die Erfassung jahreszeitlich auftretender Gefügebeanspruchungen, wobei neben den rechnerischen Spannungshöhen auch die Bestimmung der Auftretenshäufigkeiten von zentraler Bedeutung war, im Mittelpunkt numerischer Untersuchungen. Hauptbestandteil der experimentellen Untersuchungen war die Bestimmung des dynamischen Zugfestigkeitsverhaltens von Sandstein anhand von zentrischen Wöhlerversuchen. Ziel war die Herleitung von Wöhlerlinien, die in Kombination mit geeigneten Schadensakkumulationshypothesen die Aufstellung des Prognosemodells ermöglichten.

Literatur

[1] HÖRENBAUM, W.: *Verwitterungsmechanismen und Dauerhaftigkeit von Sandsteinsichtmauerwerk*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), Institut für Massivbau und Baustofftechnologie, 2005

[2] GARRECHT, H.: *Hygrothermische Wechselwirkung von Naturstein und Mörtelfuge*, Zeitschrift der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften 156, Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 2005

[3] KOTAN, E.: *Ein Prognosemodell für die Verwitterung von Sandstein*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), Institut für Massivbau und Baustofftechnologie, 2011

[4] MÜLLER, H. S.; HÖRENBAUM, W.: *Modellhafte Untersuchungen zu Fugenverbindungen von Alt- und Neusteinen am Beispiel der Frauenkirche Dresden unter dem Gesichtspunkt der Ressourcenschonung und der Verhinderung von Umweltschäden*, Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben, Institut für Massivbau und Baustofftechnologie, Universität Karlsruhe (TH), 2002

[5] MECHTCHERINE, V.: *Bruchmechanische und fraktologische Untersuchungen zur Rissausbreitung in Beton*. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), Institut für Massivbau und Baustofftechnologie, 2000

[6] NAUBEREIT, H.; WEIHERT, J.: *Einführung in die Ermüdungsfestigkeit*, Hanser-Verlag, Wien – München, 1999

Ansprechpartner:

Dr.-Ing. Engin Kotan kotan@kit.edu
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Institut für Massivbau und Baustofftechnologie
Abteilung Baustoffe und Betonbau
Gotthard-Franz-Straße 3

76131 Karlsruhe

Zier, H.-W., Dreuse, H.

Leitfaden für die Auswahl von Mörteln zur Verfugung von Natursteinmauerwerk

1 Einleitung

Bauwerksoberflächen aus Natursteinsichtmauerwerk sind regional in sehr unterschiedlicher Häufigkeit und Erscheinungsform an Gebäuden, Brücken und Stützmauern anzutreffen. Das Vorkommen von Natursteinmauerwerk richtet sich nach den regional vorhandenen Gesteinen und nach den Transportmöglichkeiten (z.B. Schiffstransport, Bahntransport).
Viele historische Gebäude mit Sichtfassaden aus Naturstein sind Denkmale und unterliegen bei der Bauerhaltung einer besonderen öffentlichen Aufmerksamkeit.
Prioritäten bei der Sanierung von Natursteinmauerwerksoberflächen werden oft auf den ästhetischen Gesamteindruck (Oberflächengestaltung, Farbigkeit) gesetzt. Unberücksichtigt bleiben häufig durch äußere und innere Einflussfaktoren bedingte Veränderungen am Sichtmauerwerk während der Nutzung sowie Einflüsse der verbauten Materialien (Steinarten und Mörtelarten).
Die kampagnenhafte Anwendung von Mörteln wie Zementmörtel (Ende des 19. Jahrhunderts), Trasskalkmörtel, Kalkspatzenmörtel, Heißkalkmörtel, Mörtel mit natürlich hydraulischen Kalken oder so genannte zementfreie Mörtel führte nicht immer zu den gewünschten Sanierungs- oder Restaurierungserfolgen. Es kam zu starken Steinschäden oder schnellen Materialverlusten an den Verfugmörteln wenn Anwendungsgrenzen unberücksichtigt blieben. Bruchsteinmauerwerk, dessen Fugenbereiche oberflächennah lediglich mit Mauermörteln gefüllt waren, kann durch Bewitterung und über Jahrzehnte fehlende Instandsetzung ein Fall für Neuverfugungen werden. Woran sollen sich dann Fachplaner oder Denkmalpfleger orientieren, wenn keine historischen Befunde mehr vorhanden sind oder nie vorhanden waren?
Nachfolgend werden orientierende Hinweise, die bei der Vorbereitung von Verfugungen an Natursteinmauerwerk hilfreich sein könnten, gegeben.

2 Einflüsse und Veränderungen an Verfugungen während der Nutzung

Sichtmauerwerk aus Naturstein wird nicht nur durch die äußere Erscheinung bestimmt. Unter der Oberfläche verbirgt sich ein Mauerwerk, das in unterschiedlichster Weise ausgeführt sein kann. Hinter dem Mauerwerk können sich Hohlräume, Aufschüttungen und / oder natürliche Boden- und / oder Gesteinsschichten befinden. Die Nutzung von Räumen (z.B. beheizt, nicht beheizt, Stallnutzung) hinter dem Mauerwerk ist ebenfalls von Bedeutung.
Belastungen im Mauerwerk, wie Feuchteeinträge aus den Untergründen, Hinterfüllungen oder defekte Dachentwässerungen und nutzungsbedingte Salzeinträge (aus Fäkalien, Auftausalzen oder Baustoffen selbst) haben auch Konsequenzen auf die Vorbereitung und Ausführung von Neuverfugungen oder Ausbesserungen an Fugen.
Vor Beginn der Verfugung müssen die genannten Situationen im Mauerwerk erfasst und Maßnahmen zur Verbesserung getroffen worden sein. Es ist zu berücksichtigen, dass beispielsweise mit der Ausführung von Maßnahmen zur Reduktion von Feuchtebelastungen diese sich nicht kurzfristig signifikant verändern, und dass während des Ablaufs von Austrocknungsprozessen mit Anreicherungen von Salzen in Verdunstungshorizonten und an Mauerwerksoberflächen zu rechnen ist.

Nach der Grundinstandsetzung des Mauerwerks – dazu können auch statische Sicherungen gehören – und nach deren Wirkung kann mit der Ausführung von Neuverfugungen begonnen werden. Zwischen den genannten Maßnahmen und dem Beginn von dauerhaften Neuverfugungen können Jahre vergehen.

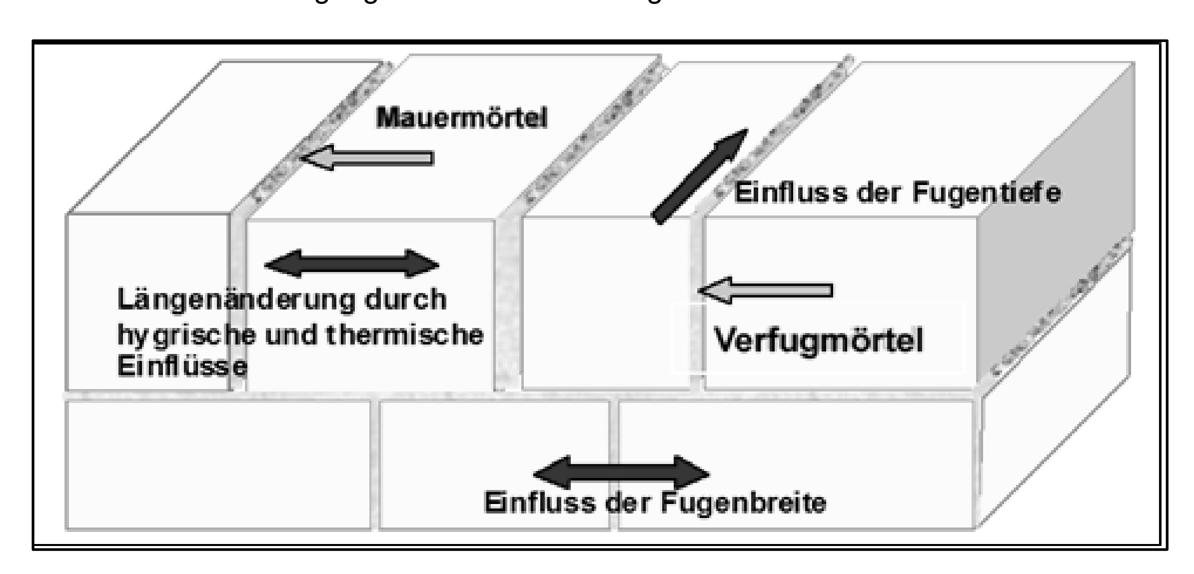


Abb. 1: Schematische Darstellung eines Natursteinmauerwerkes mit Verfugung

Thermische Beanspruchungen der Mauerwerksoberflächen führen zu Volumenveränderungen an Steinen und Mörteln. Im Fall des Fehlens eines Verfugmörtels kann sich der Stein oberflächennah unbehindert ausdehnen und die Fuge wird schmaler. Ist ein Verfugmörtel vorhanden, wird der Naturstein in seiner Ausdehnung behindert und der Mörtel dehnt sich ebenfalls aus. Auf diese Weise bauen sich Spannungen auf. Diese können Schäden am Stein und / oder der Verfugung hervorrufen.
Hygrische und nutzungsbedingte Verformungen (z.B. Überlastungen) können zu vergleichbaren Effekten führen.
Die Größenordnungen von Verformungen der Steine und Mörtel sind neben den Materialeigenschaften von den Steingeometrien und den Fugenbreiten abhängig. Somit müssen auch diese bei der Mörtelauswahl berücksichtigt werden.
Durch natürliche Verwitterung und die Einwirkung von Luftschadstoffen kann es an den Oberflächen zu Steinschäden kommen. Die Steineigenschaften können sich ändern. Es werden ggf. besondere Anforderungen an neue Verfugmörtel erforderlich.

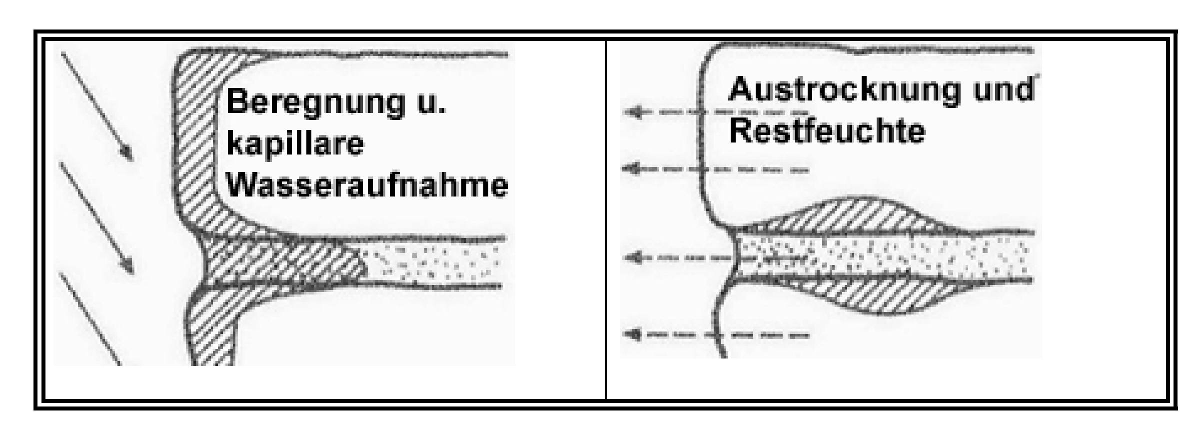


Abb. 2 : Veränderungen von Feuchtebelastungen bei Beregnung und Austrocknung [1]

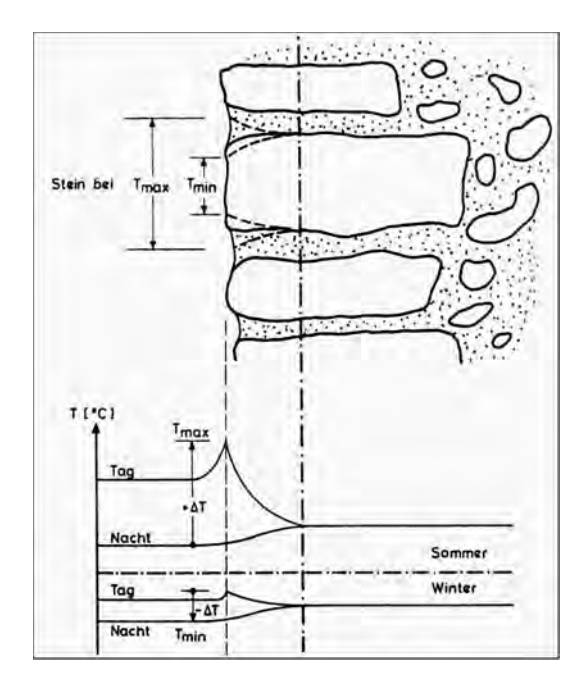


Abb. 3: Auswirkungen thermischer Einflüsse auf Mauerwerksoberflächen (nach [1])

Äußere Einwirkungen können sehr unterschiedliche Auswirkungen haben. Die Wasseraufnahme und das Austrocknungsverhalten der Materialien können variieren (Abb. 2). Volumenveränderungen können zu mechanischen Belastungen an den Steinflanken führen. Thermische Veränderungen bewirken ähnliche Effekte [1] (Abb. 3). Hygrische und thermische Einwirkungen führen zur temporären Veränderungen der Breiten mörtelfreier Fugen. In mit Mörtel gefüllten Fugen können sich Spannungen zwischen den Mörteln und den Steinen aufbauen und mit der Zeit zu Schädigungen führen.

Relevante Einflussgrößen für Auswirkungen auf die Verfugmörtel sind:

- Steingeometrien und Fugenbreiten,
- Wasseraufnahmevermögen der Natursteine und der Mörtel in den Fugen,
- Formänderungsverhalten von Natursteinen und Mörteln bei hygrischer und thermischer Beanspruchung,
- mechanische Eigenschaften und Zusammensetzung der Natursteine und Mörtel,
- Farbe und / oder Verschmutzung der Materialoberflächen,
- Exposition der Wandflächen und klimatische Einflüsse sowie
- Feuchte- und Salzbelastungen im Mauerwerk.

3 Festlegung von Anforderungen an Verfugmörtel

Ausgangspunkt und Anlass der Vorbereitung von Neuverfugungen ist der Wunsch der Bauherren nach einer Erneuerung oder Ausbesserung. Dieser Wunsch muss ggf. auch Forderungen der Denkmalpflege berücksichtigen. Häufig sind darin neben ästhetischen Anforderungen (Farbigkeit, Strukturierung, handwerkliche Ausführung u.a.) auch Vorgaben für Bindemittelsysteme verbunden. Diese Vorgaben müssen mit der realen Situation abgeglichen werden.
Die Festlegung von Bindemittelsystemen für die Verfugmörtel erfordert zunächst Informationen zu den Materialien im Bestand (z.B. Vorhandensein von Salzen, Feuchtebelastungen und gipshaltigen Mörteln).
Aus den Informationen sind vorbereitende Maßnahmen (z.B. Abdichtungen, statische Sicherungen, Salzreduktionen) abzuleiten und auszuführen. Anzuwenden sind verschiedenste Methoden der Bauwerksuntersuchungen und Materialanalytik.
Nach der Ausführung von vorbereitenden Maßnahmen müssen Zeiten festgelegt werden, nach deren Ablauf frühestens mit der Verfugung begonnen werden kann.
In Tabelle 1 sind notwendige Informationen für die Festlegung von Anforderungen an die Verfugmörtel zusammengestellt.

Tabelle 1: Notwendige Informationen für die Festlegung von Anforderungen an Mörtel

Information	Ziel der Erfassung
Arten der Natursteine	Die Erfassung erlaubt die Nutzung von bekannten Daten zur Eingrenzung von relevanten Eigenschaften, von Besonderheiten bei der Bewitterung und / oder die Nutzung von Erfahrungen an anderen Objekten.
Steinformate, Fugenbreiten	Die stein- und Fugengeometrien haben große Einflüsse auf das Ausmaß von Spannungen auf die Verfugmörtel und die Steinflanken.
Farbe, Verschmutzung der Oberflächen	Dunkle und verschmutzte Oberflächen erwärmen sich bei Sonneneinstrahlung stärker als helle Oberflächen. Die Oberflächentemperaturen haben Auswirkungen auf die Verformung der Steine.
Steinschäden	Starke Steinschäden können Anlass sein, anstelle einer Verfugung über einen Verputz nachzudenken. Steinschäden müssen vor der Neuverfugung bewertet und ggf. ausgebessert werden.
Einbausituation der Mörtel	Die Beibehaltung der Einbausituation der Verfugmörtel (z.B. Profilierung der Oberflächen, Anarbeitung an die Steinflanken) kann eine Anforderung für die Nachstellung sein. Die Befunde liefern Vorlagen und auch Hinweise für mögliche schadensträchtige Ausführungen.
Befund Verfugmörtel	Für Laboruntersuchungen sind typische Proben zu entnehmen. Sie dienen zur Ermittlung von Bindemittelarten und Zusammensetzungen von Gesteinskörnungen. Erforderlich sind diese für die Auswahl von Ausgangsstoffen für strukturell und farblich angepasste neue Mörtel.
Längenänderungen Naturstein	Die Kennwerte sind zu erfassen oder relevanten Literaturquellen zu entnehmen. Möglich wird eine Abschätzung von Veränderungen der Fugengeometrien infolge hygrischer und thermischer Einwirkungen. Es ist zu beachten, dass beide Einflüsse zeitgleich vorliegen können.
Wasseraufnahme	Über Steinflächen eindringende Wässer können lösliche Bestandteile mobilisieren und umlagern. Hygrische Längenänderungen gehen einher mit dem Eindringvermögen von Wasser.
mechanische Eigenschaften Naturstein	Die mechanischen Eigenschaften der Natursteine sind für die Festlegung der mechanischen Eigenschaften der neuen Verfugmörtel von Bedeutung. Es gilt Überlastungen beider Materialarten im Einbauzustand zu vermeiden.
Zusammensetzung Mauermörtel	Mauer- und Verfugmörtel im Bestand können sich stofflich stark unterscheiden. Die Kenntnis der Zusammensetzung der Mauermörtel erlaubt stoffliche Anpassungen und verhindert Unverträglichkeiten zwischen neuem Verfugmörtel und altem Mauermörtel.
Zusammensetzung Verfugmörtel	Besonders bei Ausbesserungen müssen die neuen Verfugmörtel stofflich mit den alten verträglich sein. Deshalb müssen Bindemittelarten und Belastungen im Mauerwerk ermittelt werden
sonstige Zustandserfassungen	Bewertungen des Mauerwerks auf statische Sicherheit, Feuchte- und Salzbelastungen sowie zu Auswirkungen von möglichen Umnutzungen müssen vor der Neuverfugung vorgenommen werden.

In der Praxis werden die in Tabelle 1 aufgeführten Informationen oft gar nicht oder nur teilweise berücksichtigt.
Oft werden zementhaltige Mörtel von einer Anwendung ausgeschlossen und zementfreie Systeme gefordert. Dabei ist den Forderern häufig nicht bekannt, dass Bindemittel wie natürlich hydraulische Kalke, Muschelkalk, Trasskalke oder Romankalke ebenfalls hydraulische bzw. latent hydraulische Bestandteile enthalten.
Häufig wird vernachlässigt, dass die Anwendung der genannten Bindemittel für das Erreichen einer guten Festmörtelqualität aufwendige und lange Zeit andauernde Nachbehandlungen erfordern. Die Entwicklung der frühen Festigkeiten geht z.B. bei Mörteln mit natürlichen hydraulischen Kalken als Bindemittel sehr langsam vonstatten. Nachträgliche Feuchteeinträge können hier weitere Festigkeitszunahmen bewirken. Über längere Zeiträume betrachtet können Festigkeiten [2] wie bei Zementmörteln erreicht werden.
Schnelle Austrocknungen können z.B. bei Trasskalken zu Erhärtungsstörungen führen. Hier steht nach der Carbonatisierung nicht mehr genügend Calciumhydroxid als Reaktionspartner zur Verfügung.
Bedacht werden müssen auch Unverträglichkeiten mit anderen Baustoffen. Die genannten Kalke sind als kritisch beim Einsatz auf gipshaltigen Untergründen (z.B. im Kontakt zu gipshaltigen Mörteln in tieferen Fugenbereichen) anzusehen. Neben Treibmineralen kann es zur Bildung von Alkalisulfaten (trasshaltige Bindemittel) kommen. Dolomithaltige Kalke bilden nach Alterung – Absinken des pH-Werte < 10,5 – und gleichzeitiger Feuchteeinwirkung Magnesiumsulfate.
Kalkmörtel ohne hydraulische Bestandteile können im Kontakt mit Gips eingesetzt werden. Bei Nitratbelastungen im Mauerwerk sind aber starke Erhärtungsstörungen zu erwarten. Auch müssen ausreichende Feuchtegehalte während der Carbonatisierung vorhanden sein. Eine Wassersättigung ist jedoch zu vermeiden. Kalkmörtel sind in sehr schmalen Fugen und bei starker Bewitterung der Mauerwerksoberflächen aufgrund ihrer geringeren Festigkeit nicht einsetzbar.
Neben den mineralischen Bindemitteln kommen in besonderen Fällen auch Kunststoffdispersionen oder Reaktionsharze als Bindemittel zum Einsatz.
An historischen Mauerwerkskonstruktionen sind auch Verfugungen aus Blei anzutreffen.

Die Aufzählung zeigt, dass die frühe Wahl des Bindemittels auch hinderlich bei der Mörtelauswahl bzw. –entwicklung sein kann.
Da Verfugungen neben der Sicherung des Witterungsschutzes vor allem auch ästhetische Aufgaben zu erfüllen haben, spielen Mörtelstruktur und Farbigkeit eine bedeutende Rolle. Somit sollten zunächst Festlegungen zur Zusammensetzung der Gesteinskörnungen (Sieblinie, Gesteinsarten, Kornformen, Farbigkeiten) getroffen werden. Berücksichtigt werden muss die Fugenbreite und die angestrebte Profilierung bzw. Strukturierung der Fuge. Es kann Situationen geben, die bei wechselnden Fugenbreiten mehrere Mörtel für ein Objekt erfordern. Ggf. sind Festlegungen erforderlich, ab welcher Fugenbreite bei der Anwendung feinkörniger Verfugmörtel Zwickel eingesetzt werden müssen.
Aus den Steinformaten, Steineigenschaften und Fugenbreiten lassen sich theoretisch Spannungszustände auf die einzubauenden Verfugmörtel berechnen. Praktisch fehlen vor allem relevante Kennwerte für thermische und hygrische Längenänderungen der Natursteine und Mörtel unter komplexen – realitätsnahen – Prüfbedingungen.
Zur orientierenden Abschätzung der Auswirkungen der zuvor genannten Eigenschaften können Prüfwerte, die unter standardisierten Bedingungen ermittelt wurden, verwendet werden. Voraussetzung dafür ist zusätzlich eine ausreichende fachliche Erfahrung im

Umgang mit diesen Werten. Im Ergebnis sollten Zielvorstellungen für die neuen Verfugmörtel erarbeitet werden.

Tabelle 2: Anforderungen an Verfugmörtel – Gesteinskörnung ist festgelegt

Anforderung	Randbedingungen für die Festlegung der Größenordnung
Festigkeit	In Abhängigkeit von den Natursteinfestigkeiten müssen erste Größenordnungen für die Mörtelfestigkeiten festgelegt werden. Zu berücksichtigen sind auch Spannungen, die vor allem in sehr schmalen Fugen und / oder bei großen Steinformaten in den Mörteln auftreten können. Festlegungen zu den Mörtelfestigkeiten müssen auch im Außenbereich auftretende besondere Expositionen und klimatische Beaufschlagungen der Oberflächen berücksichtigen.
Bindemittel	Die Bindemittelart ist nach den Festigkeitsanforderungen und nach notwendigen Verträglichkeiten mit Bindemitteln und / oder Salzen im Bestand auszuwählen. Zur Steuerung der Festigkeiten sind auch mehrere Bindemittel in Kombination – z.B. Zemente und Kalke – einsetzbar. Für die Abstimmung der Mischungsverhältnisse kann auf bekannte Zusammenhänge zwischen Festigkeiten und Wasser/Bindemittel-Werten (z.B. nach [3]) zurückgegriffen werden.
Zusätze	Verringertes Wasseraufnahmevermögen, hohe Porenanteile, verbesserte Flankenhaftungen, Pigmentierungen u.a. können eine zusätzliche Modifizierung der Mörtel mit speziellen Zusätzen erfordern. Dazu zählen z.B. Methycellulosen, Stearate, Dispersionen, Eisenoxidpigmente u.a. in teils sehr geringen Dosierungen. Da diese unter Baustellenbedingungen nur schwer realisierbar sind, sollten werksgemischte Mörtel den Vorzug vor Baustellenmischungen haben. Höhere Dosierungen der genannten Zusätze können Anpassungen anderer Rezepturparameter zu Folge haben.
Struktur	Die angestrebte Oberflächenstruktur und Farbigkeit kann endgültig nur über Musterachsen ermittelt werden. An Labormustern können zuvor Eingrenzungen erfolgen. Es ist zu berücksichtigen, dass vor der Bewertung ausreichende Standzeiten erreicht sind.

Zeitgleich mit der Bindemittelauswahl müssen Randbedingungen, für erforderliche Nachbehandlungen (z.B. Feuchthalten über mehrere Tage oder Wochen) berücksichtigt werden. Beispielweise erfordern Mörtel, die Kalk und Portlandzement CEM I als Bindemittel enthalten, im Vergleich zu Mörteln mit Trasskalk als Bindemittel kürzere Nachbehandlungszeiten. So verringern sich z.B. Kosten, die durch sehr lange Gerüststandzeiten erforderlich wären.
Ebenfalls berücksichtigt werden müssen Anforderungen, die die Art der Mörtelverarbeitung betreffen. Z.B. kommt es bei einer Mörtelverarbeitung im Trockenspritzverfahren zu deutlich höheren Mörtelfestigkeiten im Vergleich zur manuellen Verfugung mit einem Mörtel gleicher Zusammensetzung.

4 Mörtelauswahl bzw. -entwicklung

Ausgehend von den festgelegten Anforderungen sind Recherchen zu geeigneten Mörteln aus den Sortimenten der Mörtelhersteller einzuholen. Dabei sollten nicht nur Angaben aus den technischen Merkblättern berücksichtigt werden, sondern auch konkrete Prüfwerte aus Eigen- und Fremdüberwachungen sowie Angaben zu den enthaltenen Gesteinskörnungen.
War die Abfrage erfolgreich, kann die Erprobung an Musterflächen erfolgen.
Finden sich keine geeigneten Mörtel in den Sortimenten der Hersteller, kann über Modifizierungen, unter Einbeziehung der Mörtelproduzenten nachgedacht werden. Ist auch dann keine ausreichende Anpassung möglich, können spezielle Entwicklungen erfolgen.
Vor Neuentwicklungen sollten Angaben zu Objekten mit vergleichbaren Anforderungen recherchiert und nach bereits vorhandenen Lösungen gesucht werden. Dort besteht der Vorteil, dass schon Langzeiterfahrungen vorliegen.
Im Falle von Neuentwicklungen müssen Zeiträumen von bis zu 6 Monaten zum Erreichen einer geeigneten Mörtelabstimmung eingeplant werden.

5 Beispiel: Entwicklung eines Mörtelsystems für Sichtmauerwerk auf der Wartburg

Auf der Wartburg bei Eisenach kamen für die Errichtung der Gebäude und Wehrmauern überwiegend Wartburgkonglomerat aber auch Rätsandstein und Buntsandstein zum Einsatz. Carbonatgesteine spielen nur eine untergeordnete Rolle.
Bedingt durch die extreme Exposition waren über die Jahrhunderte mehrfach Umbauten, Ausbesserungen und Neubauten erforderlich. Bei Zustandsuntersuchungen wurden alle regional üblichen Mörtelbindemittel (Kalke, Gips) und in Bauphasen ab der Mitte des 19. Jahrhunderts auch Roman- und Portlandzemente nachgewiesen.
Für die Sanierung der Sichtmauerwerke, die überwiegend Wartburgkonglomerat als Naturstein enthielten, wurden ab etwa dem Jahr 2000 Rezepturen entwickelt, erprobt und systematisch weiterentwickelt. Zunächst waren Baustellenmischungen für unterschiedliche Verfugungsarten vorgesehen. Ab 2012 war absehbar, dass die Sanierungen der sehr großen Flächen an den Wehrmauern in mehreren Etappen erfolgen mussten und unterschiedliche Ausführungsfirmen mit der Ausführung beauftragt werden sollten. Deshalb erfolgte eine systematische Weiterentwicklung eines Verfugmörtelsystems für Sichtmauerwerk aus Wartburgkonglomerat.
Als eine Hauptursache für Schäden an den Wehrmauermauern sind in das Mauerwerk eindringende Sickerwässer und später auch über offene Fugen eindringende Wässer zu nennen. Durch die Wässer wurden Salze mobilisiert und Gips aus Mauermörteln.
Vor Beginn der Verfugungsmaßnahmen an den Wehrmauern wurden umfangreiche Maßnahmen zur Reduktion der Wassereinträge durchgeführt. Partiell mussten Teilbereiche zurückgebaut und neu aufgemauert werden.
Bei der Mörtelentwicklung waren Fugenbreiten zwischen 1 und 6 cm zu berücksichtigen. Im Extremfall waren es auch 15 cm. Die Steinformate variierten zwischen 10 und 80 cm in der Länge und zwischen 5 und 45 cm in der Höhe.
Für Proben aus dem Wartburgkonglomerat wurden Druckfestigkeiten zwischen 104 und 136 N/mm² bestimmt sowie Wasseraufnahmekoeffizienten zwischen 0,36 - 1,24 kg/(m²*$h^{0,5}$). Bedingt durch die dunkle Färbung des Gesteins waren in Verbindung mit entsprechender Exposition hohe Oberflächentemperaturen zu erwarten.
Aus der Istsituation im Bestand wurden Grundanforderungen, die Vorgaben für die Bindemittel und Gesteinskörnungen sowie erforderliche Modifizieren enthielten, formuliert. Zusätzliche Anforderungen ergaben sich aus spezifischen Salzbelastungen und / oder

extremen Expositionen sowie besondere Anforderungen aus denkmalpflegerischen Aspekten.
Auf der Basis von etwa 12 Jahre alten Musterachsen mit Baustellenmörteln erfolgte eine Recherche zu Möglichkeiten einer konfektionierten Herstellung und der Berücksichtigung von in den Mischwerken der Trockenmörtelindustrie zur Verfügung stehenden Ausgangsstoffe.
Unter Verwendung bekannter Zusammenhänge wurden mehrere Grundrezepturen berechnet, im Labormaßstab erprobt und systematisch durch Modifizierungen weiterentwickelt.
Nach dem Anlegen der Testflächen, die unter denkmalpflegerischer und restaura-torischer Begleitung durch einen Fachbetrieb erfolgte, wurden strukturelle und farbliche Anpassungen an den Rezepturen vorgenommen. Gleichzeitig erfolgten Mustermischungen durch einen Mörtelhersteller.
Im Ergebnis entstand ein spezielles Verfugmörtelsystem für Sichtmauerwerk aus Wartburgkonglomerat. Dieses Mörtelsystem besteht aus farbigen Gesteinskörnungen mit Größtkorn von 2, 4 bzw. 6 (8) mm. Als Bindemittel kommen bis zu zwei Zementarten (mit hohem Sulfatwiderstand und niedrigem wirksamen Alkaligehalt) sowie Kalkhydrat der Qualität CL 90 zum Einsatz. Zur Modifizierungen dienen Wasserrückhaltemittel, Zusätze zur Steuerung der Wasseraufnahme und eine Acrylatdispersion zur Erzeugung von Poren und zur Verbesserung der Flankenhaftung.
Seitens der Restauratoren wurde eine Mischbarkeit der Mörtel aus dem System untereinander gefordert und durch Feinabstimmung der Rezepturen realisiert.
Durch Pigmentzusätze (Eisenoxidpigmente) sind farbliche Anpassungen, die nicht allein über die Variation der zementären Bindemittel möglich sind, realisierbar.
Die Mörtel für die Restaurierungsmaßnahmen werden durch einen Trockenmörtelhersteller mit gleichbleibender Qualität produziert. (siehe auch [4])

Literatur/ References

[1] Budelmann, H., Weiß. D., Rostásy, F.: Verbund zwischen Fugenmörtel und Naturstein – Anforderungen und Prüfung; Prüfverfahren, Applikation aus Wittmann, F.H.: Werkstoffwissenschaften und Bausanierung, Teil 2, expert Verlag 1993

[2] Weise, G.; Zier, H.-W. Untersuchungen zur Ermittlung von Zusammenhängen zwischen Mischungsverhältnissen, Zuschlagstoffparametern und Druckfestigkeiten bei Putzmörteln, Betontechnik 1 (1989) S. 27 - 30

[3] Zier, H.-W.; Seifert, F.; Kraus, K.: Kalkmörtel mit natürlichen hydraulischen Anteilen: Festigkeitseigenschaften und Reaktionswärme während der frühen Erhärtung, Bericht Nr. 26, IFS Mainz, 2007, S. 81 - 89

[4] Dreuse, H.; Zier, H.-W.; Grassegger-Schön, G.: Entwicklung eines Leitfadens für die Planung und Ausführung von Neuverfugungen an Natursteinmauerwerksoberflächen zur Verbesserung der Dauerhaftigkeit, Fraunhofer IRB Verlag Stuttgart, 2015

Ansprechpartner/ Autors:

Dr.-Ing. Hans-Werner Zier
hans-werner.zier@mfpa.de
MFPA Weimar
Coudraystr. 9
99423 Weimar

Dipl.-Ing. Heike Dreuse
heike.dreuse@mfpa.de
MFPA Weimar
Coudraystr. 9
99423 Weimar

Eden W., Middendorf, B

Optimierung des Kalksandsteingefüges

1. Einleitung

Kalksandsteine werden aus den Grundstoffen quarzhaltiger Sand, Kalk und Wasser hergestellt. Die Rohstoffe werden nach Gewicht dosiert, intensiv miteinander gemischt und über eine Förderanlage in Reaktoren geleitet. Hier löscht der Branntkalk unter Wasserverbrauch zu Kalkhydrat ab. Mit vollautomatisch arbeitenden Pressen werden die Steinrohlinge geformt und auf Härtewagen gestapelt. Es folgt dann das Härten der Rohlinge bei Temperaturen von ca. 200° C unter Wasserdampfdruck, je nach Steinformat etwa vier bis acht Stunden. Beim Härtevorgang wird durch die heiße Wasserdampfatmosphäre Kieselsäure von der Oberfläche der Quarzsandkörner angelöst. Die Kieselsäure bildet mit dem Kalkhydrat kristalline CSH-Phasen, die die Sandkörner fest miteinander verzahnen. Nach dem Härten und Abkühlen sind die Kalksandsteine gebrauchsfertig. Die kostengünstige Produktion von Kalksandsteinen mit hohen Rohdichten ist für die Erstellung von Mauerwerk mit hoher Schalldämmung von großer Bedeutung. Besonders für hochbelastbare, schlanke, lastabtragende Wände, die weniger Bauraum einnehmen, werden Kalksandsteinprodukte mit hoher Festigkeit, Rohdichte und Maßgenauigkeit benötigt. Im Folgenden werden neuere Untersuchungsergebnisse zusammenfassend wiedergegeben, die zur Optimierung des Kalksandsteingefüges von der Produktion bis zum Recycling beigetragen haben.

2. Untersuchungsergebnisse aus AiF-Forschungsvorhaben

Abbildung 1 gibt einen Überblick über alle rohstoff- und verfahrenstechnisch bedingten Einflussgrößen der Kalksandsteinherstellung und führt die wichtigsten qualitätsrelevanten Eigenschaftswerte des Kalksandsteinmaterials auf. Alle Eigenschaften der Rohstoffe haben in Kombination mit den verfahrenstechnischen Herstellparametern einen mehr oder weniger großen Einfluss auf alle aufgeführten Kalksandsteineigenschaften. In erster Linie sind die Normkennwerte relevant: Druckfestigkeit, Rohdichte, Maßhaltigkeit und bei Vormauersteinen und Verblendern kommt die Frostwiderstandsfähigkeit hinzu.

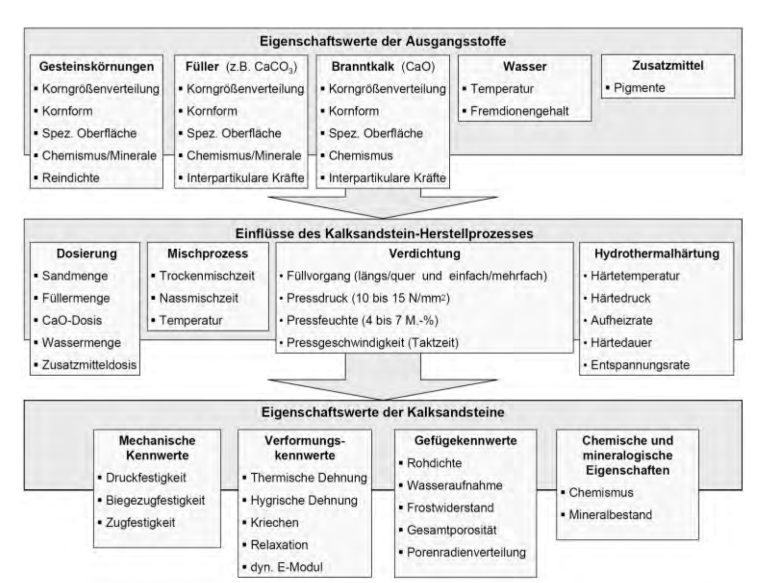


Abb. 1: Einflussgrößen der Kalksandsteinherstellung und Eigenschaftswerte [1]

Der Gefügeaufbau von Kalksandsteinen kann im Hinblick auf hohe Rohdichten [1, 2, 3] durch eine gezielte Festlegung der Rezepturen und der Herstellparameter beeinflusst werden. Die folgenden Abbildungen verdeutlichen der Zusammenhänge einen typischen Gefügeaufbau von Kalksandstein-Rohlingen. Das Grobkorn (z.B. Kies, Basalt, Diabas der Körnung 2/5 mm) bildet das Stützkorngerüst und die Feinkornmatrix zwischen den Grobkörnern besteht z.B. aus Kalk, Füller, Quarzsand-Feinkorn und Wasser. Aus dem von den Sandkörnern abgelösten SiO_2, dem in Lösung gegangenen Kalk und dem Wasser bilden sich die dauerhaften CSH-Bindemittelphasen, die die Sandkörner fest miteinander verbinden, siehe Abb. 2 bis 5.

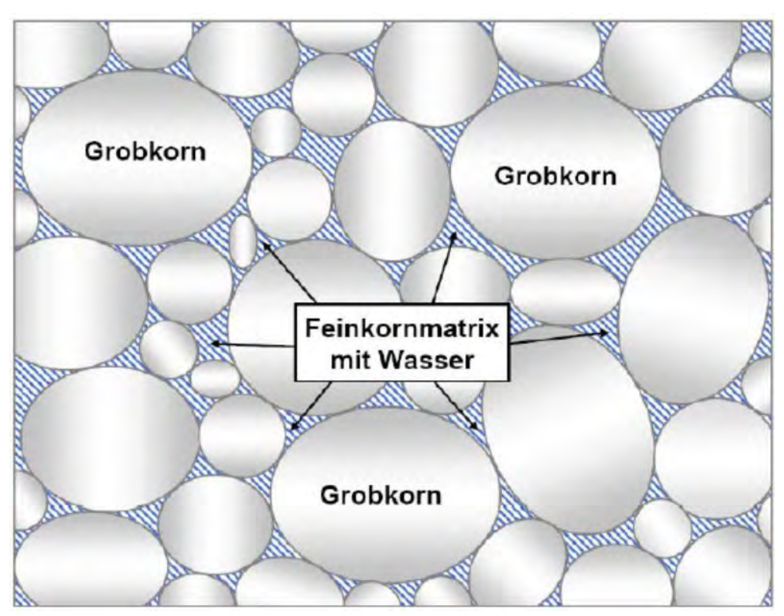


Abb. 2: Typischer Gefügeaufbau eines Kalksandstein-Rohlings (2-Stufen-Modell): Das Grobkorn hat Stützkornfunktion. Die Feinkornmatrix besteht z.B. aus Kalk, Füller, Quarzsand-Feinkorn mit Wasser.

Abbildung 3 zeigt ein vereinfachendes Denkmodell für die Auslegung eines Kalksandsteingefüges. Für eine erfolgreiche Gefügegestaltung kommt es auf das Mengenverhältnis des Feinstkornanteils zum Grobkorn an. Für Kalksandsteine mit besonders hoher Rohdichte ist ein möglichst dichtes Gefüge zielführend, welches dann entsprechend gute Voraussetzungen für eine hohe Festigkeit liefert.

- In Abb. 3a ist zu erkennen, dass der Feinkornanteil im Gefüge zu gering ist, um den Hohlraumgehalt zwischen den Grobkörnern komplett auszufüllen. In der Folge fallen die Scherbenrohdichte und die Steindruckfestigkeit geringer aus.
- In Abb. 3b ist der Optimalzustand dargestellt. Das Feinkorn füllt den Hohlraum im Grobkorngerüst gerade vollständig aus, die sog. „*Sättigungspackungsdichte*“ ist erreicht. Die Scherbenrohdichte und die Steindruckfestigkeit erreichen ihr Maximum. Der verbleibende Resthohlraum wird vom Wasser (Pressfeuchte und Dampf) aufgefüllt.
- In Abb. 3c ist ein Überschuss an Feinkorn zu erkennen, der die Grobkörner auseinanderdrängt, so dass wiederum eine geringere Scherbenrohdichte und Steindruckfestigkeit vorliegt.

Während der vergangenen drei Jahre konnten mit diesem Ingenieurmodell in zahlreichen Kalksandsteinwerken positive Erfahrungen gesammelt werden. Je nach vorlie-

gender Rohstoffsituation konnten Kalksandsteinprodukte höherer Rohdichteklassen technisch einfacher und kostengünstiger erzeugt werden.

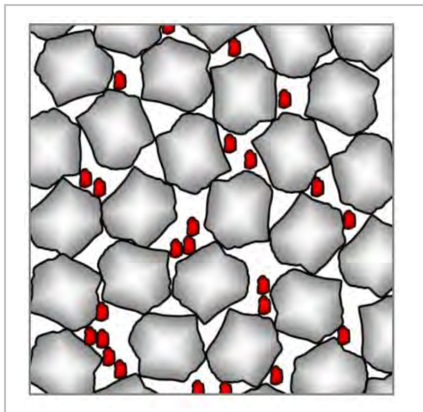


Abb. 3a: Dominanz der Grobfraktion:
Das Hohlraumvolumen ist zu groß. Der Feinkornanteil reicht nicht aus, um den Hohlraum zu füllen. In der Folge sind die Packungsdichte und somit die Steinrohdichte sowie die Festigkeit geringer.
Beurteilung: Das Gefüge ist nicht optimal.

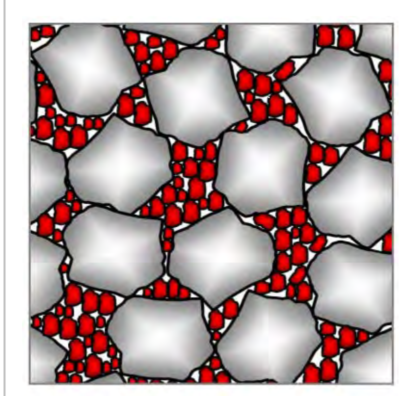


Abb. 3b: Maximaler Packungsdichte:
Die Feinkornpartikel füllen das Hohlraumvolumen des Grobkorngerüstes gerade aus („Sättigungspackungsdichte“). Die restliche Porosität wird für den eindringenden Dampf benötigt.
Beurteilung: Das Gefüge ist optimal.

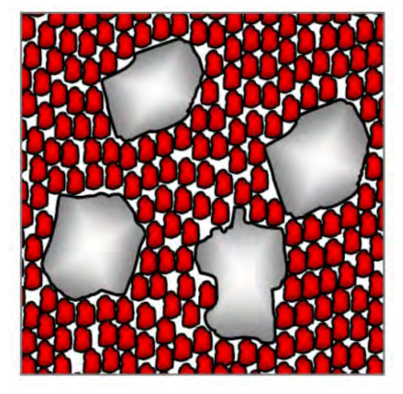


Abb. 3c: Dominanz der Feinfraktion:
Die Grobkornfraktion „schwimmt“ in der Feinkornfraktion. Es kommt zum sog. Auseinanderdrängungseffekt. In der Folge sind die Packungsdichte und somit die Steinrohdichte sowie die Festigkeit geringer.
Beurteilung: Das Gefüge ist nicht optimal.

Abb. 3: Denkmodell Packungsdichte und Rohlingsgefüge [1, 4]

Eine hohe Produktqualität ist durch eine genau abgestimmte Rohstoffkombination und passende Autoklavierungsparameter erreichbar. Die Kalkdosis in der KS-Rohmischung muss exakt auf die eingesetzten Gesteinskörnungen und sehr genau auf die zu produzierende Qualität abgestimmt sein. Für jede Kombination von Gesteinskörnungen gibt es einen optimalen Kalkgehalt, welcher u.a. von der Korngröße, von der Reaktionsfähigkeit des Materials und anderen Größen abhängt. Für feinere Sande wird im Vergleich zu gröberen Sanden eine entsprechend ihrer größeren Oberfläche höhere Kalkdosis benötigt. Ist die Kalkdosis zu gering, wird die von der Norm geforderte Druckfestigkeit nicht erreicht. Ist die Kalkdosis zu hoch, liegt ein Gehalt an nicht umgesetztem Calciumoxid (Freikalkgehalt) im fertigen KS-Produkt vor. Im letzteren Fall sind die Roh-

stoffkosten uneffektiv hoch. In einer breit angelegten, praxisnahen Studie wurde gezeigt, dass die Differenzial-Thermoanalyse in Kombination mit der Thermogravimetrie sehr gut geeignet ist, den Zustand von Kalksandsteinen nach deren Hydrothermalhärtung zu charakterisieren [5]. Ebenso sind die Licht- und Rasterelektronenmikroskopie (LM, REM, ESEM) unerlässlich. Die Abbildungen 4 und 5 zeigen dazu typische Aufnahmen von Kalksandsteinprodukten.

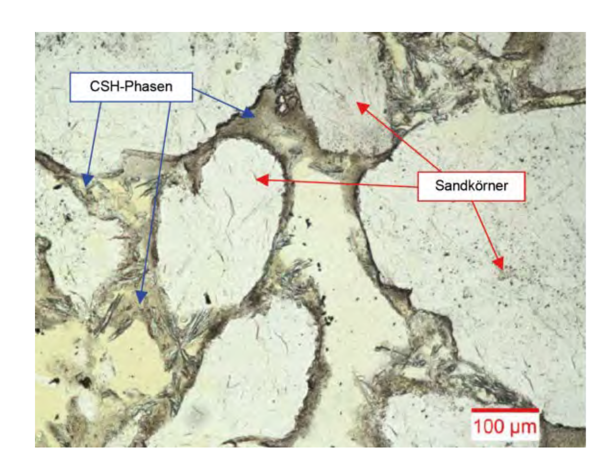


Abb. 4: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Kalksandsteingefüges – Nahaufnahme [2]

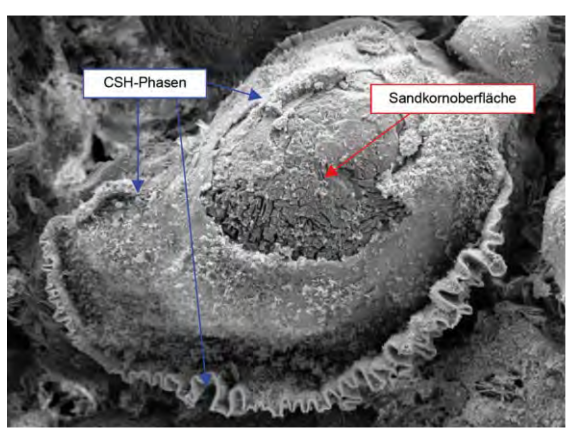


Abb. 5: REM-Aufnahme eines Kalksandsteinmikrogefüges, Bildbreite ca. 0,77 mm [2]

Aufbauend auf den Ergebnissen zweier aufeinander aufbauender AiF-Forschungsvorhaben [1, 2, 3.] wurde der Frage nachgegangen, inwieweit es möglich ist, die Rohdichte von Kalksandstein-Produkten durch Anwendung von EDV-gestützten Packungsdichteberechnungen zu optimieren. Das Forschungsprojekt wurde bei der Forschungsvereinigung Kalk-Sand eV und in enger Zusammenarbeit mit der Universität Kassel unter Einbeziehung zahlreicher Original-Kalksandstein-Zuschläge aus verschiedenen KS-Werken durchgeführt. Mit Hilfe einer für die Produktionspraxis ausgelegten Software kann die Packungsdichte von Gesteinskörnungen für die Kalksandstein-Produktion berechnet werden. Der Vorteil dieser Möglichkeit besteht darin, dass technisch sehr aufwändige und kostenintensive Versuchsreihen zu Steigerung der Steinrohdichten deutlich eingedämmt werden können und ein Produktionsziel (z.B. Rohdichteklasse 2,0 bis 2,4) schneller und evtl. auch kostengünstiger erreicht werden kann.
Das Ziel dieser Berechnungen besteht in den meisten Fällen darin, die Packungsdichte von Kalksandsteinprodukten zu steigern und auf diese Weise die Steinrohdichte zu erhöhen. In manchen Fällen ist die Packungsdichte zu reduzieren, damit ein ausreichend großer Hohlraum für die Versorgung des Rohlings mit Dampf für die Hydrothermalhärtung gewährleistet werden kann [1].

Ein weiterer effektiver Ansatz zur Optimierung des Kalksandsteingefüges besteht darin, Kristallisationsbeschleuniger auf der Basis von Calciumsilikathydraten (CSH-Phasen) einzusetzen, durch die eine Verbesserung der Reaktionsbedingungen während der Hydrothermalhärtung die Qualität von Kalksandsteinen erreicht werden kann. Dabei wird der Effekt ausgenutzt, dass die CSH-Bindemittelphasen von unzähligen Kristallisationspunkten aus in alle Raumrichtungen wachsen und auf diese Weise zu einer intensiveren räumlichen Vernetzung der Gefügebestandteile führen [6].

Die Abbildungen 6 und 7 zeigen eine licht- und eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines unter Zugabe von CSH-Phasen erzeugten Laborprüfkörpers. In der lichtmikroskopischen Abbildung sind dichte CSH-Phasen-Säume um die Quarzkörner erkennbar. Diese weisen geringe Dicken auf, so dass die Säume benachbarter Körner in ihren Berührungsflächen dicht verwachsen sind.

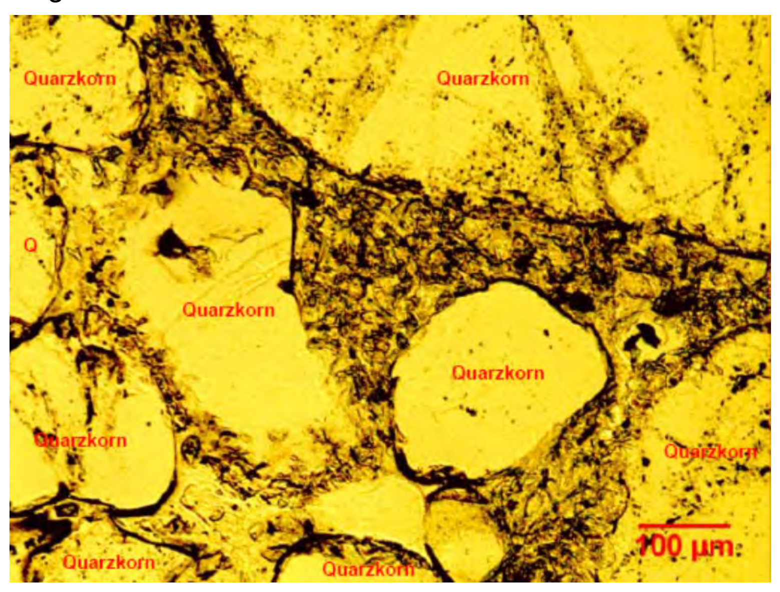


Abb. 6: Lichtmikroskopische Aufnahme Dünnschliff, Probenbezeichnung: CM 5-8 [6]

Abbildung 7 zeigt ergänzend eine repräsentative Aufnahme der Grenzflächenausbildung zwischen benachbarten Quarzkörnern derselben Probe. Die Quarzkörner zeigen einen flächigen, rasenartigen Bewuchs. Dieser besteht nahezu aus schwertartigen Formen. Die Säume benachbarter Quarzkörner sind augenscheinlich gut miteinander verwachsen, was anscheinend auf die Wirkung der CSH-Phasen-Kerne zurückgeführt werden kann. Unbelegte Quarzkornoberflächen sind nur vereinzelt zu beobachten.

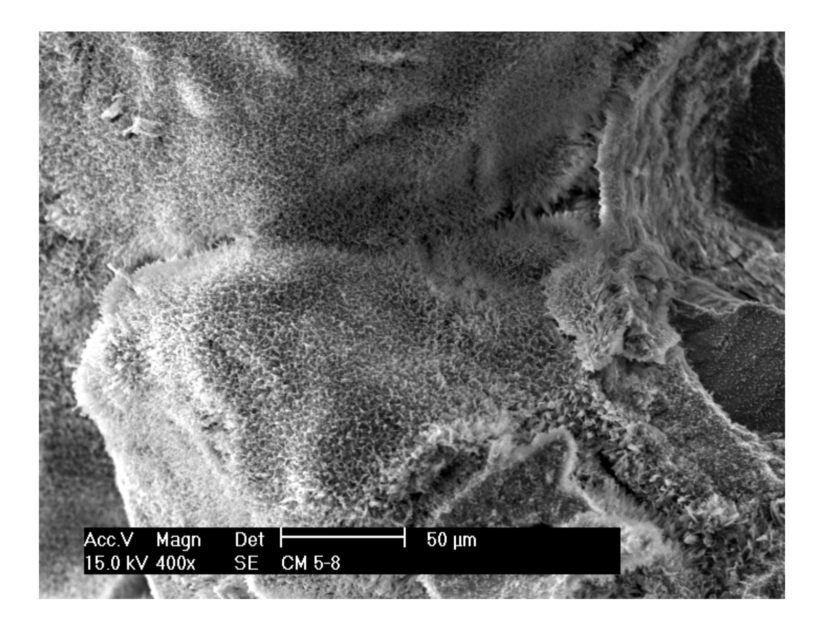


Abb. 7: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme CM 5-8 [6]

Für eine Optimierung des Kalksandstein-Gefüges ist des Weiteren eine ausreichend hohe Fließfähigkeit der Kalk-Sand-Rohmischung erforderlich. Diese kann durch verschiedene produktionstechnische Maßnahmen gesteigert werden. Insbesondere sind – je nach Eigenschaften der Kalk-Sand-Rohmischung - eine fein gesteuerte Erhöhung der Pressfeuchte und die Zugabe von Feinstkörnungen Ziel führend. [6].

3. Umweltschutz, Recycling und Kalksandsteingefüge

Vor dem Hintergrund des europäischen Normungsgeschehens steigt die Bedeutung von Umweltschutzfragen auch für die Kalksandsteinindustrie weiter an. Die Forschungsvereinigung Kalk-Sand eV befasst sich deshalb verstärkt mit Projekten zur Reduzierung der Energieverbräuche bei der Kalksandsteinproduktion und im Rahmen der umweltpolitischen Entwicklung mit der Nachweisführung der Umweltverträglichkeit von Kalksandsteinen.
Bei der Produktion von Kalksandsteinen werden im Sinne des „KS-Reinheitsgebots" nach wie vor ausschließlich die Rohstoffe Kalk, Sand (natürliche Gesteinskörnungen, wie z.B.: Kies, Basalt, Diabas, etc.) und Wasser eingesetzt. Die Auslaugungsraten liegen entsprechend auf einem denkbar niedrigen Werteniveau und die natürliche Radioaktivität des Kalksandsteins ist praktisch Null. Chemische Zusätze dürfen bei der Kalksandsteinherstellung nicht verwendet werden und sind auch nicht erforderlich. Die bei der Dampfhärtung entstehenden dauerhaften Bindemittel (Calciumsilikathydrat-Phasen) sind weder giftig noch gesundheitsschädlich. Folglich enthalten Kalksandsteine keinerlei toxische Stoffe und sind unter Umweltgesichtspunkten völlig unbedenklich. Kalksandsteine können deshalb beispielsweise direkt und ohne Vorbehandlung für verschiedene Recyclingpfade verwendet werden, was durch die nachfolgenden zwei Beispiele verdeutlicht wird:

a) Vegetationssubstrate aus Kalksandstein-Recycling-Material: Mit einer Mauerstein übergreifenden Forschungsarbeit im Rahmen des mauersteinübergreifenden SiM-Recycling-Programms wurde nachgewiesen, dass Recyclinggranulate aus abgerissenem Mauerwerk als Gesteinskörnungen für die Erzeugung von Vegetationsbaustoffen geeignet sind [7, 8]. Unter Verwendung der Recycling-Materialien wurden unter Zugabe von Bodenmaterialien (bindig und nicht bindig) sowohl Baumsubstrate als auch Substrate für Dachbegrünungen hergestellt und über 2 Vegetationsperioden unter freiem Himmel untersucht. Als Versuchsplanzen wurden bei den Baumsubstraten Liguster (*Ligustrum vulgare*), Hasel (*Corylus avellana*) und Weide (*Salix caprea*)verwendet.
Als Hauptergebnis ist festzuhalten: Rezyklierte Mauerstein- und Mauerwerkgesteinskörnungen aus Kalksandstein sind aufgrund Ihrer Porosität und dem entsprechenden Wasserspeichervermögen (= wesentliche Gefügeeigenschaft) und ihrer chemischen Eigenschaften für die Herstellung von Vegetationssubstraten geeignet und können aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften mit einer Sortenreinheitsanforderung von bis zu 80 M.-% in Baumsubstraten eingesetzt werden.

b) Methan abbauendes Öko-Granulat mit Kalksandstein-Recycling-Material: Mit einer weiteren Arbeit zum Recyclingverhalten von Kalksandsteinen und Porenbeton wurde im Rahmen von Laboruntersuchungen und in situ auf der Blocklanddeponie in Bremen aufgezeigt, dass fein abgestufte Gemische aus Kalksandstein- und Porenbetongranulaten geeignet sind, als Träger für Methan abbauende Mikroorganismen im Bereich des Deponiebaus klimaschädliches Methan in das vergleichsweise "weniger schädliche" CO_2 umzuwandeln. Mit den umfangreichen Untersuchungen wurden mechanisch belastbare Korngemische entwickelt, die gleichzeitig eine möglichst große innere Oberfläche für die Besiedelung durch die Mikroorganismen aufweisen. Das Kalksandstein-

Recycling-Granulat übernimmt dabei aufgrund seines dichten Gefüges und der daraus resultierenden hohen Kornfestigkeit die Stützkornfunktion und das Porenbeton-Granulat dient aufgrund seiner vergleichsweise großen inneren Oberfläche als Träger für die eigens für dieses Forschungsvorhaben gezüchteten Mikroorganismen [9].

4. Ausblick

Die offensichtlich einfache Zusammensetzung von Kalksandsteinprodukten, lediglich aus den Grundstoffen quarzhaltiger Sand, Kalk und Wasser, scheint auf den ersten Blick die Variationsbreite herzustellender Kalksandsteinprodukte mit unterschiedlichen Eigenschaften einzuengen. Mit Ergebnissen aus modernen Packungsdichte-Optimierungsprogrammen konnte aber eindeutig gezeigt werden, das dies definitiv nicht der Fall ist, da optimierte Kalksandsteine berechnet und anschließend hergestellt werden konnten, die zielgerichtete Eigenschaften aufwiesen. Auch konnten mit Forschungsergebnissen belegt werden, dass Kalksandsteinrezyklate aufgrund ihrer Porosität ein ideales Wachstumssubstrat darstellen womit der Nutzungskreislauf von Kalksandsteinprodukten geschlossen ist (from cradle to cradle!).

Literatur

[1] EDEN, W.: Einfluss der Verdichtung von Kalk-Sand-Rohmassen auf die Scherbenrohdichte von Kalksandsteinen, Universität Kassel, Dissertation, 2010

[2] EDEN, W.; MIDDENDORF, B.; SCHMIDT, M.; TESCH, V.: Optimierung der Verdichtung des Kalksandstein-Gefüges unter Berücksichtigung der Rohstoffeigenschaften und des Herstellprozesses des KS-Scherbens, FVKS, Fb. Nr. 99 V, Hannover, 2004

[3] EDEN, W.; GEISENHANSLÜKE, C.; GLAUBITT, A.; MIDDENDORF, B.; SCHMIDT, M.: Optimierung des Kalksandstein-Gefüges - Entwicklung von Grundlagen für ein Expertensystem zur Rezepturauslegung von Kalk-Sand-Rohmassen Maximale Packungsdichte, FVKS, Fb. 107, Hannover, 2008

[4] EDEN, W.; MIDDENDORF, B.; OTTEN, S.; GLOTZBACH, Ch.: Optimierung des rheologischen Verhaltens von Kalk-Sand-Rohmischungen zur Steigerung der Scherbenrohdichte und der Festigkeit von Kalksandsteinen, FVKS, Fb. 120, Hannover, 2015

[5] EDEN, W.; MIDDENDORF, B.; JUST A.: Einsatz der Differenzial-Thermo-Analyse als Prüfverfahren für die Qualitätsbewertung bei der Kalksandstein-Produktion, FVKS, Fb. 110, Hannover, 2010

[6] EDEN, W.; MIDDENDORF, B.; OTTEN, S.: Reduzierung des Energieverbrauchs und der CO_2-Emissionen durch anorganische Zusätze bei der Kalksandsteinherstellung - Reaktions- und Kristallisationsbeschleuniger, FVKS, Fb. 114, Hannover, 2012

[7] EDEN, W.; KURKOWSKI, H.; MIDDENDORF, B.: Verwertungsoptionen für rezyklierte Gesteinskörnungen aus Mauerwerk in der Steine- und Erden-Industrie, FVKS, Fb. 115 der Forschungsvereinigung Kalk-Sand e.V., Hannover, 2013

[8] BISCHOFF, G.; GRÄFENSTEIN, R.; EDEN, W.; HEIDGER, C.; KURKOWSKI, H.; MIDDENDORF, B.: Vegetationssubstrate aus rezyklierten Gesteinskörnungen aus Mauerwerk, FVKS, Fb. 116, Hannover, 2014

[9] BUKOWSKI, G.; EDEN, W.; KÜVER, J.; KURKOWSKI, H.; LAU, J.-J.; REMESCH, M.: Bioaktivierung von Porenbeton- und Kalksandstein-Recycling-Granulaten mit Methan oxidierenden Bakterien zur Reduktion von Methanausgasungen aus Hausmülldeponien - ein Beitrag zum Klima- und Ressourcenschutz – METHANOX II, RWB/FVKS Nr. 118 , Hannover, 2015

Ansprechpartner:

Dr.-Ing. Wolfgang Eden
Forschungsvereinigung Kalk-Sand e.V.
Entenfangweg 15
30419 Hannover
wolfgang.eden@kalksandstein.de

Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Bernhard Middendorf
Universität Kassel
FB 14 Bauingenieurwesen
FG Werkstoffe des Bauwesens und Bauchemie
Mönchebergstraße 7
34125 Kassel
middendorf@uni-kassel.de

Leonovich S.N., Sviridov D.V., Schukin G.L., Radyukevich P.I., Belanovich A.L., Savenko V.P., Karpushenkov S.A.

Composition of dry mixes for non-autoclaved foam concrete natural curing

Key words: dry mix, foam, mineral additives, accelerating and plastizing modificator

The dry mix is designed for the production of non-autoclaved naturally curing foam concrete based on Portland cement, foamer Ufapore, mineral supplement (addition of sulfoaluminat, micro silica, basalt fiber), plasticizing and accelerating additive, re-dispergative powder. It is established that addition in dry mix of water (Water/Solid = 0,4-0,6), the subsequent mechanical swelling and curing of a foamy weight forms foam concrete with a density of 400-800 kg/m^3, with the strength of 1,1-3,4 MPa, with low water absorption (40-50%), without shrinkable cracks. The accelerating and plasticizing additive Citrat-T to composition of dry mix leads to increase of rheological properties of the made foam mix, and also reduction of time of its drying and curing. By means of the scanning electronic microscope the superficial microstructure on concrete chips are investigated. It is shown that basalt fiber and the powder Vinnapas 8034 H promoted formation of more fine crystalline hydrates that allows to change purposefully morphology of crystalline hydrates and gives the chance to operate foam concrete structurization process.

Introduction

Cellular concrete and foamed concrete-autoclaved aerated concrete (AAC) among heat-insulating building materials on a range of technical, economic, environmental and durability are superior to all other insulating materials.
Non-autoclave foam concrete is a versatile building material, produced from raw materials, affordable and accessible is an ordinary cement mortar composed of foaming and mineral modificators. They are used to fill the concrete mass by bubbles. The bubbles are distributed evenly throughout the volume of the material, thus making concrete easier with high thermal and sound insulation properties. Manufacture of foam concrete does not have difficulties it is enough to have the special foam and mixer, which is a mix of cement with the foam. With regard to the concrete, then the material is quartz sand, cement, lime, Aluminum powder and water. Preparation of material can be compared to the preparation of yeast dough, as the solution rises and increases in volume because of hydrogen. Unlike foam from aerated concrete starts from manufacturing, as hardening of aerated concrete is carried out in certain technological circumstances, namely in the autoclave. That is, such material can be manufactured in a specially equipped workshop.
Foam has a porous structure with a predominance of closed pores throughout the volume of the spherical form, in contrast to the anisotropic porous structure of gas concretes. But the foam has its drawbacks: its structural strength is lower than that of AAC, humid shrinkage in 2-4 times higher and the low resistance of foam concrete in the early stages of hardening.
The main disadvantage of non-autoclaved foam concrete is the low degree of hydration bonding, in contrast to the autoclave method of production, in which the hardening process of porous concrete mixture occurs as a result of the hydration of the cement at elevated temperature and pressure, and as a result of hydrothermal reactions of silicon

dioxide (quartz sand) and calcium oxide (lime). The low degree of hydration of cement, may be the cause of the shrinkage not autoclaved foamed concrete during operation. This disadvantage can be overcome through the use of hydration and hardening accelerators, active mineral additives and lower primary relationships with the help of special additives.
The undeniable advantage of manufacturing and application of dry mixes is the technological stability, manifested in the high precision of dosing, the degree of homogenization of their components, and hence the stability of the technological and operational properties of the ready-made material.
Analysis of the current state of the production of dry mixes has shown that, with all the diversity, dry mixes for foam concrete among them are virtually non-existent.
The aim of this work is the development of dry mix for manufacture of non-autoclaved foam concrete natural curing.
In order to achieve this goal, it was necessary to solve the following problems: examine the effects of various foam and mineral additives on density, structure and strength characteristics of foam; set optimal concentration of foaming agent and mineral supplements; develop the dry mix.
As a basis for the development of dry mix for foamed concrete used Portland cement-500 d-0 does not contain gypsum.
Foam received by mechanical mixing (300 RPM) dry powder with water (w/s) 0.4 -0.6 for 5 min, then heaving through the mixer (2000 RPM) for 2 min and curing.

Results and discussion

Due to use of dry mixes you can improve productivity, stability and, consequently, improve the quality of construction works, the duration of the retention period without changing properties.
When the dry mixes for manufacturing of foam blowing agent selection is the most important with a maximum magnification of foam and its high stability in foam-cement mixtures and to get qualitative foam concrete structure (with evenly distributed spherical pores of the same diameter). Properties of foaming agent used have a direct impact on the performance indicators of the foam.
In the production of cellular concretes are mainly used liquid foam concentrate from different raw materials. Apply foam concentrate and powdered in a solid, such as, sodium lauryl sulfate, Lauryl Sulfate, Ufapore (Norway), Berolan LP-W1 (Norway).
The above dry foam concentrate have both positive and negative attributes. The main drawback of most of them, particularly synthetic foam, is a small foam repetition factor and its sustainability in time in foam concrete mix.
Effectiveness of the blowing agents used in technology of construction materials, is defined by a set of properties, the most important of which is the foaming ability of their water cement mortal when it bubbles. In addition, foaming property depends on its concentration in cement mixtures, solubility, duration and intensity of foam cement slurry, the presence of various additives etc.
To establish the optimal conditions for stable foam cement mass optimization of blowing agents on stability of foam cement mass. Found that the most stable has foam cement mass when using powdered foam Ufapore with its concentration of 0.5% by weight of cement.
However, it turned out that the stability of foam cement mass lasts for 30-40 minutes, and then begins its decline in sediment foam mass on 40-50% and then hardening during 24 hours.
Authors developed additive Citrate-t [1.2], which allows to improve the ductility of a cement mortal and accelerate the setting time and hardening of cement stone and

concrete. Using this additive into the dry mix in quantities of 6% by weight of cement, has allowed us to improve the flow properties of foamed cement mass (flow is 85-50 mm, while without it 45-48 mm), sustainability foam mass and accelerate setting time (4 hours) and curing (6 hours) of foam concrete in comparison with foam mass without additives Citrate-t (24 hours and more).

In the course of experimental work showed that the swelling of a dry mix containing 6% additive Citrate-t and 0.5% foaming agent Ufapore by weight of cement (W = 0.4 – 0.6) a foam with a density of 300-700 kg/m^3, while drying after 10-15 days shrink cracks formed by a large number of ettringit per unit volume of foam concrete [3]. The primary component necessary for the formation of ettringit is calcium hydroxide produced at the hydration of Portland cement. Reduction of ettringit can be achieved through binding of calcium hydroxide in the process of the initial structure formation of foam in the poorly soluble compounds. A classic technique binding of calcium hydroxide in cement stone in the poorly soluble hydro silicates is the addition of amorphous silica. Effect of Silica fume on foam found in [4.5]. Foam, containing 5-7% Silica fume has equal strength gas concrete.

The study made use of micro silica MK-85-a byproduct of the interaction of ferrosilicon, which were injected into the dry mixture in 1-10% by weight of cement, which leads to an increase in the strength of foamed concrete up to 5% of MK-85. Further enhancing the content of Silica fume reduces strength of foam concrete. This is due to the need to improve water mixtures due to the high specific surface area Silica fume.

Higher strength of foamed concrete with Silica fume in the amount of 5% by weight of cement in our opinion related to the influence of Silica fume on the thixotropic properties of the system by changing the length of the structural elements-chains and their transition to contact interactions in spatial frame of the cell. This condition conforms to the minimum of Interfacial tension at the maximum the development boundary surfaces, which presupposes the existence of a large number of point-contact coagulation to limit filling system in which mass transition to coherence in the middle order is hardening.

In [6.7] there is evidence on the use of porous concrete mixtures of modifying additives which can intensify processes of hardening foam concrete, change the composition of the unit, the substance of interporous partitions that leads to improved physical and mechanical characteristics of foamed concrete. These additives include supplement RSAM, a widening CSA modifier, which allows to give the cement properties, such as compensation for shrinkage deformation and strength.

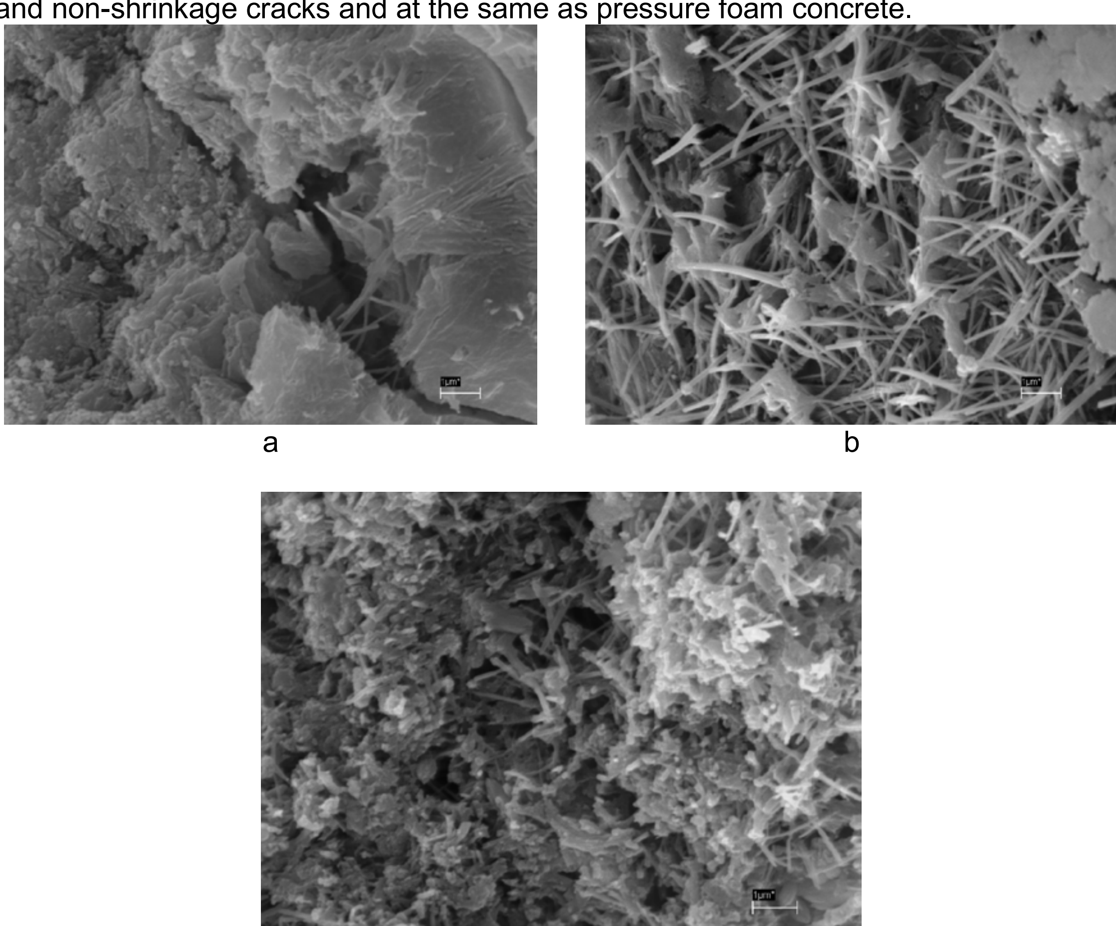
Found that the addition of RSAM has a widening effect in not autoclave concrete, allowing it to offset the shrinkage of foam concrete with accelerated and plasticizing modificators Citrate-t. Defined limiting concentration of RSAM in the amount of 5-8% by weight of cement, the introduction of which into the dry mix is the manifestation of a widening effect when foam concrete.

Our experience shows that disperse reinforcement of foamed concrete different fibres are increasingly applied in many areas of construction. Of course, adding foam fibres may not change neither density nor the thermal conductivity of the material. This can affect the structural indicators. One of the major drawbacks of foam concrete is its high fragility, leading to cracks and a chip-in block when working with them. In addition, not autoclaved foamed concrete with high shrinkage deformation, resulting in products with cracks or even to destruction. Addition to composition of foam concrete of mineral fibres can eliminate or at least minimize these negative qualities.

Increase the strength, fracture toughness and shrinkage phenomena of foamed concrete can be due to the introduction of the optimal number of basalt fiber and its equitable distribution in foam concrete mix. Basalt fiber is a byproduct of a basalt

roving. Set [8.9] that on the boundary of the foam-cement mass and basalt fibre in the amorphous state, interaction with the advent of advanced tumors. On the surface of thin basalt fiber in the field of mechanical defects created centers of crystallization to form a network of thin hexagonal plates and needle crystals, fused with spherical grains the cement system, further increasing the fiber as a disperse reinforcement.
Given the effectiveness of the above mineral supplement, such as micro silica MK-85, RSAM and basalt fibre, experimental study were carried out on optimization of dry Portland cement-based mixes, Ufapore (0.5%) and foaming agent that accelerates and plasticizing Citrate (6%) and the establishment of optimal concentrations of mineral additives in the dry mixture on physical and mechanical properties of foam-cement mass and foam concrete. How we found the optimal concentrations of mineral admixtures in dry mixes are (% by weight of cement): micro silica MK-85-5%, 5%-RSAM, basalt fiber-4%. Manufacture of foam concrete of this whole dry mix and curing lets get not autoclave foam density 300-700 kg/m^3 depending on w/s (0.4-0.6) and compressive strength 0.5 -1.8 MPa without shrinkage cracks.
However, the resulting foam has a low strength, high water absorption. To address the above mentioned shortcomings in the dry mixture we injected re-dispersed powder Vinnapas 8094 H (co-polymer of ethylene, vinyl chloride and vinil aurat).
Redispersed powders (EPA) are dry polymers obtained by spray drying latex dispersions in water [10]. At addition water EPA once again form the water polymer dispersions. EPA used mainly in dry construction mixtures, for higher strength contact and improving the hydrophobic properties. After mixing a modified EPA dry mix with water, polymer powder completely redispersed (goes in dispersed form). In the process of formation of water-cement gel foam and its curing particles dispersion form a film. These polymer films are in cavities and emptiness's of the hardened foam concrete and increases its strength. Polymer films show good adhesion to the solidified product particles of foam, which ensures their lasting attachment to the cement structure. Thus, there are two structures in the material: cement foam concrete frame and reinforcing mesh of polymer films feature that work together and provide the required operational properties of foam concrete.
Research has shown that the introduction of a dry powder mix Vinnapas-8094 (H) in the amount of 3% by weight of cement to the surface foam density in -2 1.5 times his strength and reduced to 40-50% of its water absorption.
By using a microscope study of the microstructure surface chipped foam showed that addition of the dry mix based on Portland cement, foam Ufapore and mineral supplement (addition of sulfoaluminat RSAM, micro silica MK-85, basalt fiber), as well as Citrate supplements-t and baking Vinnapas-8094 (H) resulted in a change in the morphology of formation smaller needle crystals (fig. 1). In Figure 1. 1A represented the surface microstructure of foam made from dry mixes, not containing basalt fiber and polymer powder Vinnapas-8094 (H), in Figure 1. 1B-containing further 4% basalt, and in Figure 1. 1B-containing further 4% and 3% of basalt fiber powder Vinnapas-8094 (H).
As you can see from the Fig. 1 mikrofoto foam a polymer powder Vinnapas-8094 (H) contributes to more fine crystalline hydrate to purposefully alter the morphology of crystalline hydrate and gives the ability to manage the process of structure formation of foam.
Thus, as a result, it was developed the dry mix based on Portland cement, foamer Ufapore, accelerating plasticizing Citrate-t, Silica fume MK-85, sul'foaluminat supplements RSAM, basalt fiber and polymer powder Vinnapas-8094 (H), at zatvorenii water in which the a/r 04-0, 6, subsequent mechanical heaving (2000 RPM) and curing non-autoclave foam concrete is formed, foam-mass a density of 400-800 kg/m3

depending on w/s (0.4 -0.6) strength 1.1 -3.4 MPa, with low water absorption (50-60%), and non-shrinkage cracks and at the same as pressure foam concrete.



a b

Figure 1: surface Microstructure the foam obtained from a dry mix: does not contain the basalt fiber and polymer powder Vinnapas-8094 (H) (a), containing 4% bazalt fibre (b) containing 4% and 3% of basalt fiber, powder Vinnapas-8094 (H) (in)

References

[1] Leonovich S.N., Sviridov D.V., Belanovich A.L., Shchukin G.L., Savenko V.P., Karpushenkov S.A. : *Extension of an expiration date of mix solutions,* Stroitel'nie Materialy (2012) 10. S. 74-77. (in Russian)

[2] Patent BY 18077. *Sposob polucheniya uskoritelya tverdeniya dlya betonov i stroitel'nih rastvorov* [Way of receiving the accelerator of curing for concrete and construction solutions]. Savenko V.P., Shchukin G.L., Leonovich S.N., Sviridov D.V., Belanovich A.L., Radyukevich P.I., Karpushenkov S.A. Declared 12.04.2012. Published 30.04.2014. Bulletin No. (In Russian)

[3] Velichko E.G., Komar A.G. : *Prescription and technological problems of foam concrete*, Stroitel'nie Materialy (2004) 3. S. 26-29 (In Russian)

[4] Udachkin I.V. : *Key problems of development of production of foam concrete*, Stroitel'nie Materialy (2005) 3. S. 8-9. (In Russian)

[5] Urhanova L.A. : *Use of secondary raw materials for production of foam concrete* Stroitel'nie Materialy (2008) 1. S. 34-35. (In Russian)

[6] Bezrukova T.F. : *Dobavki v yacheistii beton* [*Additives in cellular concrete*]. Moscow: VNIESM (1990). 37 p.

[7] Serdyuk V.P., Vahitov S.G. : *Intensification of structurization and curing of cellular concrete*, Promishlennost stroitel'nih materialov. Seriya 8. Promishlennost' avtoklavnih materialov i mestnih vyazhushchih (1983). Vip. 11. S. 13-15. (In Russian)
[8] Vasilevskaya N.G., Engzhievskaya I.G., Kalugin I.G. : *The cement compositions reinforced by a disperse basalt fiber*, Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta (2011) 3. S. 153-158. (In Russian)
[9] Vasilevskaya N.G., Engzhievskaya I.G., Kalugin I.G. : *Management of structure of cellular fibrobeton*, Izv. Vuzov. Razdel stroitel'stvo (2010) No. 11-12. S. 17-20. (In Russian)
[10] Golukov S.A. : *Modification of tiled glues redispersny polymeric powders VINNAPAS*, Stroitel'nie Materialy (2004) 3. S. 47-49. (In Russian)

Image captions

Figure. 1-Surface Microstructure the foam obtained from a dry mix: does not contain the basalt fiber and polymer powder Vinnapas-8094 (H) (a), containing 4% bazalt fibre (b) containing 4% and 3% of basalt fiber, powder Vinnapas-8094 (H) (in)

Krämer, C., Schauerte, M., Kowald, T., Trettin, R.

CNT-stabilisierte Ultrahochleistungsschaumbetone

1. Einleitung

In den letzten Jahren hat das Interesse an Leichtbauwerkstoffen erheblich zugenommen. Hierbei stehen vor allem die Energie- und Kosteneinsparung durch den geringeren Rohstoffeinsatz im Fokus. Zusätzlich wird eine Entwicklung von nachhaltigen Materialien bei den erforderlichen physikalischen Eigenschaften angestrebt und ermöglicht. Porenbetone werden bereits vielfältig eingesetzt und können statisch relevante Aufgaben bei gleichzeitiger Wärmedämmung übernehmen. Aufgrund dieser Eigenschaften ist die Herstellung von vorgefertigten Komponenten (z.B. in Form von Mauerwerkssteinen sowie Wand- und Deckenelementen) standardisiert. Die Herstellung von Porenbeton basiert zum einen auf der chemischen Reaktion von Aluminiumpulver im alkalischen Milieu zur Ausbildung des Luftporengefüges. Zum anderen werden die Porenbetone autoklaviert, um ausreichende Festigkeiten zu erreichen. Dieser Prozess ist mit einem hohen Energieverbrauch verbunden und durch die zumeist standortgebundene Herstellung sind die Porenbetonkomponenten in ihrer Größe limitiert [1]. Eine weitere Kategorie mineralisch gebundener Schäume sind Schaumbetone. Die Herstellung von Schaumbetonen erfolgt durch Eintragung eines wässrigen Tensid- oder Proteinschaumes in den Bindemittelleim [2]. Die Herausforderung ist, bei Herabsetzung der Dichte der Materialien gleichzeitig die erforderlichen mechanischen Eigenschaften zu erreichen. Um bei geringeren Dichten Festigkeitssteigerungen zu erreichen, muss eine dichte porenbildende Zementsteinmartix vorliegen. Diese kann zum einen durch eine hohe Packungsdichte und zum anderen durch den Einsatz von Mikrobewährungen erfolgen [3,4]. Eine Möglichkeit bietet der Einsatz von Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) als Nanobewährung. Die Herstellung von nicht-autoklavierten Schaumbetonen unter Verwendung von z.B. mehrwandigen CNTs zeigen eine Modifizierung der Porenstruktur und Veränderungen in den resultierenden Eigenschaften. Zusätzlich ergeben sich verbesserte Leistungsfähigkeiten der Schaumbetone mit modifizierten Porenwänden und einheitlicheren Porengrößen sowie eine bessere Kohäsion zwischen Zementpartikeln und Füllstoffen [4,5,6]. Ebenfalls konnte durch *Li et al.* gezeigt werden, dass CNTs als Keime für die Ausbildung von CSH-Phasen in der Hydratation von Zement wirken [7]. Der Einsatz von CNTs bereits in kleinen Mengen in Schaumbeton führt zur Herabsetzung der Wärmeleitfähigkeit und zur Festigkeitssteigerung [4].
Ein weiterer Ansatz von *Schauerte et al.* ist die Anwendung einer UHPC-Formulierung, um die erforderlichen Festigkeiten von Schaumbetonen zu erreichen. Die Herstellung erfolgt auf Basis einer optimierten Packungsdichte, reaktiven Additiven und geringen W/Z-Werten. Der Luftporeneintragung erfolgt mittels Tensidschaum, der auf einer flüssigen und einer Gasphase basiert (Zweiphasenschaum). Die Ergebnisse der UHPC-Schaumbetone zeigen mit autoklavierten Schaum- und Porenbetonen vergleichbare Festigkeiten und Wärmedämmwerte, welches den Verzicht auf die Autoklavierung ermöglicht [3]. In den folgenden Untersuchungen werden die Ergebnisse der Kombination von UHPC Schaumbetonen und Kohlenstoffnanomaterialien dargestellt.
Ein neuer Ansatz von *Krämer et al.*, ist die Eintragung von Dreiphasenschäumen basierend auf Puzzolanen anstelle von Zweiphasenschäumen zur Herstellung von Schaumbetonen [2]. Die Herstellung von Dreiphasenschäumen erfolgt durch die Aufschäumung von Nanopartikeldispersionen bei einem spezifischen pH-Wert. Die Funktionalisierung der Oberflächengruppen der Partikel und der funktionellen Gruppen der

grenzflächenaktiven Stoffe führt zur elektrostatischen Wechselwirkung und Adsorption der grenzflächenaktiven Stoffe auf der Partikeloberfläche. Durch diese Sorption erfolgt eine Teilhydrophobierung, die eine Anlagerung der Partikel in der kontinuierlich-dispersen Grenzfläche (Wasser-Gas Grenzfläche) ermöglicht [8]. In den dargestellten Untersuchungen werden Dreiphasenschäume mit CNTs kombiniert und in den Zementleim eingetragen, um eine Festigkeitssteigerung und eine Stabilisierung der Porenstruktur in Schaumbeton zu erreichen.

2. Experimentelles

2.1. Ultrahochleistungsbeton auf der Basis von Zweiphasenschaum

Bei der Herstellung der UHPC-Schaumbetone auf der Basis von Zweiphasenschäumen wurde CEM II/B-S 52,5 R verwendet. Die Bestimmung der Reindichte mittels Heliumpyknometrie ergab eine Reindichte von 3,04 g/cm³. Die mit Hilfe statischer Lichtstreuung ermittelten Partikelgrößen lagen zwischen 0,3-91,2 µm (d_{50}=5.7 µm). Die verwendeten Kohlenstoffnanomaterialien CNTs und Kohlenstoffnanofasern (CNF) lagen in einer wässrigen Dispersion (ceEntek) vor. Die Untersuchungen der CNT/CNF-Dispersion mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) zeigten, dass diese einen höheren Anteil an CNFs aufwies. Die Durchmesser der CNTs lagen bei ca. 50 nm und der CNFs bei ca. 150-250 nm.

Die Zweiphasenschäume wurden mit Hilfe des Schaumbildners MasterCell 285 (BASF), der auf anionischen und nicht-ionischen Tensiden basiert, hergestellt.

Herstellung Bindemittelleim
W/Z < 0,3

Herstellung Schaum
mittels Schaumgenerator

Unterrühren des Schaumes

Formgebung / Erhärtung unter Normalbedingungen

Abbildung 1: Schematische Darstellung des Herstellungsprozesses von Schaumbeton

Zur Herstellung der UHPC Schaumbetone wurde ein Zementleim mit einem niedrigen Wasser/Zement (W/Z) Verhältnis hergestellt. Der Herstellungsprozess wird in Abbildung 1 dargestellt. Die benötigte Konsistenz zur Eintragung des Zweiphasenschaumes wurde mit Hilfe eines PCE basierten Fließmittels eingestellt. Zusätzlich wurde die Verträglichkeit des Fließmittels und des verwendeten Tensids untersucht.

Der Zweiphasenschaum wurde mittels Schaumgenerator aufgeschäumt und die entsprechende Menge in den Zementleim untergerührt. Die resultierende Dichte der Schaumbetone wurde durch den in den Zementleim eingetragenen Schaumgehalt eingestellt. Das Anmachwasser wurde durch die CNT/CNF-Dispersion ersetzt.

Es wurden Prismen (40·40·160 mm³) hergestellt und nach Lagerung bei 20°C und > 98 % relativer Luftfeuchte nach 28 d geprüft. Die Proben wiesen einen Gehalt von 0,050 M.-% und 0,075 M.-% CNT/CNF bezogen auf den Massenanteil an verwendeten Zement auf. Zusätzlich wurden Referenzen ohne CNT/CNF bei den jeweiligen Dichten von 500, 800, 1000 und 1200 kg/m³ hergestellt.

2.2. Schaumbeton auf der Basis von Dreiphasenschaum

Der verwendete Zement CEM I 52,5 R zur Herstellung der UHPC Schaumbetone auf der Basis von Dreiphasenschäumen wies eine Reindichte von 3,29 g/cm³ und Partikelgrößen zwischen 0,3-208,9 µm (d_{50}=12.9 µm) auf. Die Herstellung der Dreiphasenschäume erfolgte unter Verwendung von Nanosilica (NS) AEROSIL ® 90 (Evonik). Mit Hilfe der Gasadsorption wurde die spezifische Oberfläche des NS von 104±10 m²/g bestimmt. Die durch den Hersteller angegebene Primärpartikelgröße beträgt 20 nm. Der isoelektrische Punkt der NS in wässriger Lösung wurde mit Hilfe elektrophoretischer Lichtstreuung (ELS) untersucht und lag bei pH 1,5-2,0. Die verwendeten mehrwandigen CNTs (Bayer) sind chemisch oberflächenbehandelt, um den Anteil an funktionellen Gruppen wie –COOH und -OH zu erhöhen. Der Außendurchmesser wurde mittels REM bestimmt und lag bei ca. 20 nm. Die spezifische Oberfläche von 210-220 m²/g wurde mittels Gasadsorption bestimmt. Die pH-abhängigen Untersuchungen mittels SLS zeigten ein negatives Zetapotential zwischen pH 7-12. Der pH-Wert der NS Dispersion lag bei pH 10. Bei diesem pH-Wert wiesen die verwendeten CNTs ein Zetapotential von -23 mV auf. Als Schaumbildner wurde TEGO Betain F 50 (Evonik) verwendet. Das amphotere Tensid Betain liegt in wässriger Lösung vor.
Die Herstellung der CNT-stabilisierten Dreiphasenschäume erfolgte über eine wasserbasierte Nanopartikeldispersion, die bei einem pH-Wert von 10 und mittels Ultraschall stabilisiert wird. Bei diesem pH-Wert liegt das absolute Maximum des Zetapotentials der verwendeten Nanopartikel vor, welches durch ELS bestimmt wurde.
Zur Untersuchung der Schaumstabilität wurden CNT-stabilisierte Dreiphasenschäume auf der Basis von Betain, CNTs und Nanopartikeldispersion hergestellt. Die Homogenisierung und Schäumung erfolgte gleichzeitig mittels kontinuierlichem dynamischem Rührer (Hobart). Der CNT-stabilisierte Dreiphasenschaum wurde in den Zementleim eingetragen und Schaumbetone mit Trockenrohdichten von 1100 kg/m³ hergestellt. Aufgrund des hohen Wasseranspruchs der Nanopartikel und um eine gute Verarbeitbarkeit zu erreichen, wurde bei der Herstellung des Zementleims ein W/Z-Wert von 0,5 eingestellt. Die Untersuchungen der hergestellten Prismen erfolgten nach der Lagerung (20/98) von 7 und 28 d.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Ultrahochleistungsbeton auf der Basis von Zweiphasenschaum

Gefügeuntersuchungen. Zur Überprüfung der Packungsdichte und der Homogenität bezogen auf die Porengrößenverteilung wurden REM-Aufnahmen des Schaumbetongefüges basierend auf Zweiphasenschäumen erstellt. Abbildung 2 zeigt ein dicht gepacktes Gefüge mit Reaktionsprodukten und noch unhydratisiertem Klinker in den Stegen. Um eine gute Einbindung der CNTs/CNFs zu erreichen, ist eine dichte Packung in den Stegen notwendig. Die Porenwände bzw. Poreninnenflächen sind hauptsächlich mit einer Schicht aus Hydratationsprodukten belegt.

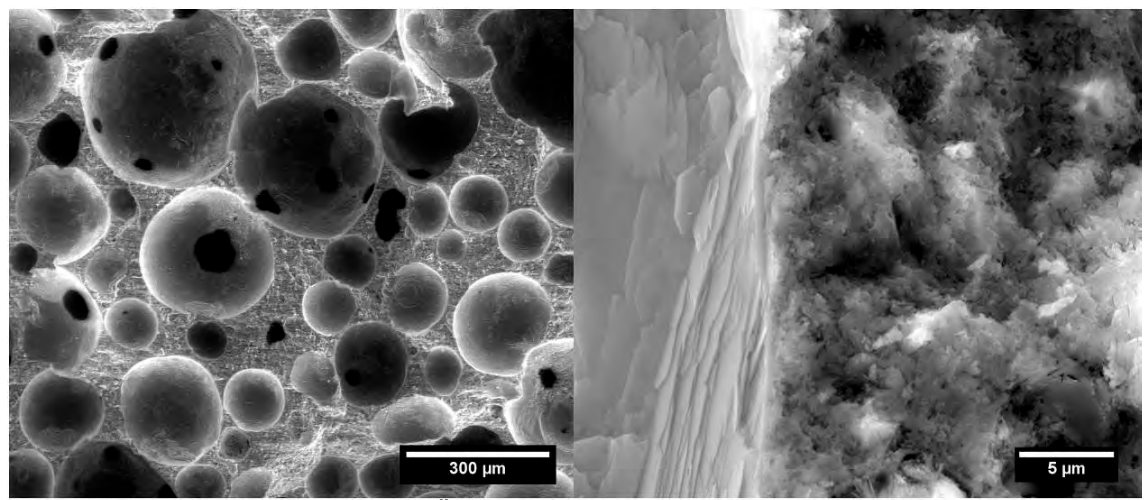


Abbildung 2: REM-Aufnahmen eines Übersichtsbildes (links) und einer Porenwand bzw. eines Steges des Schaumbetongefüges basierend auf Zweiphasenschäumen (rechts)

Mechanische Eigenschaften. Die Biegezug- und Druckfestigkeiten der hergestellten UHPC Schaumbetone bei verschiedenen Trockenrohdichten wurden geprüft und zeigten einen erheblichen Einfluss der CNTs/CNFs auf die mechanischen Eigenschaften (vgl. Abbildung 3). Es konnten Festigkeitssteigerungen in jedem Trockenrohdichtenbereich verglichen zur Referenz erzielt werden. Die Biegezugfestigkeiten zeigten in geringeren Dichten von 500 kg/m³ eine Steigerung von 16 % und bei einer Dichte von 800 kg/m³ eine Steigerung von 26 bis zu 40 % bei 1000 kg/m³. Bei einer Dichte von 1200 kg/m³ konnte eine Festigkeitssteigerung von 24 % erreicht werden.

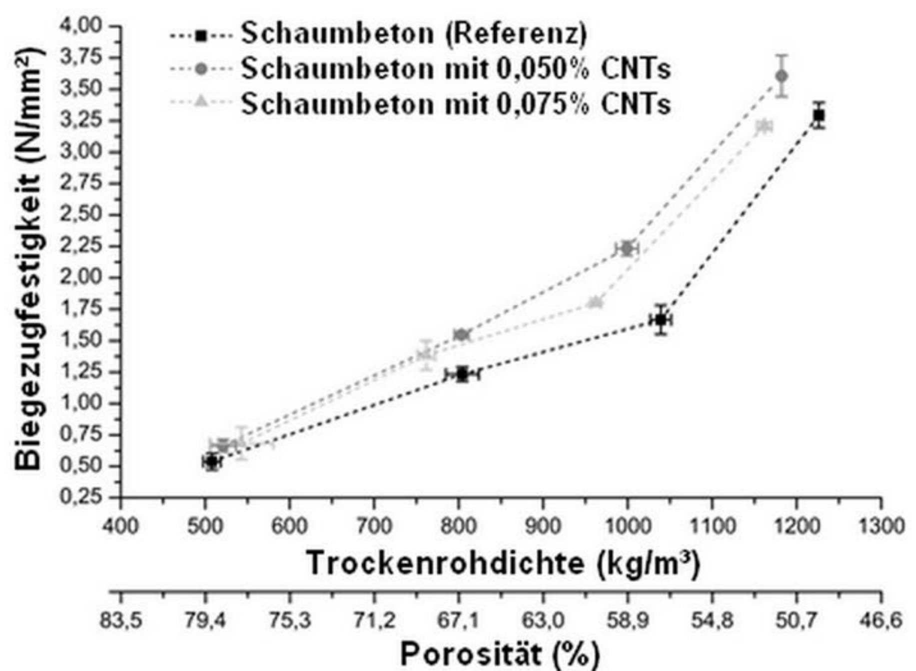


Abbildung 3: Auftragung der Biegezugfestigkeiten gegen die Trockenrohdichten und Porosität der Schaumbetone nach 28 d

Diese Ergebnisse konnten vor allem mit einem CNT/CNF-Gehalt von 0,050 M.-% erzielt werden. Der Zusatz von 0,075 M.-% CNT/CNF führte zu geringen Festigkeitssteigerungen. Bei diesem Gehalt könnte bereits eine Überdosierung von CNT/CNF bezogen auf das Bindemittel erreicht worden sein, welches jedoch immer noch in einer Fes-

tigkeitssteigerung verglichen zu der Referenz resultiert. Die Ergebnisse der Druckfestigkeiten zeigten im Vergleich zu den Biegezugfestigkeiten keinen signifikanten Einfluss der CNTs/CNFs. Es konnten Festigkeitssteigerungen von 5,0-7,5 % erreicht werden. Bei der Druckfestigkeit zeigten die Gehalte von 0,050 M.-% ebenfalls die besten Ergebnisse verglichen zur Referenz.

3.2. Schaumbeton auf der Basis von Dreiphasenschaum

Gefügeuntersuchungen. Die Untersuchungen des Gefüges der Schaumbetone auf der Basis von Dreiphasenschäumen erfolgten mittels REM und Lichtmikroskopie (LM). Die REM-Aufnahmen der CNT-stabilisierten Dreiphasenschäume verdeutlichen die hohe Stabilität bei geringer Dichte von 90 kg/m³ (vgl. Abbildung 4 unten links und rechts). Die Stege sind sehr dicht gepackt, zeigen aber nach der Trocknung Schwindrisse. Die Porenwände sind geschlossen und nur an manchen Stellen zeigen sich Defekte im Porengefüge. Die Schaumbetone zeigten eine dichte Mikrostruktur in den Stegen, jedoch Variationen bezüglich der Porengrößenverteilungen sowie Stegbreiten (vgl. Abbildung 4 oben links und rechts). Ein Vergleich der 7 und 28 d Proben ergab eine Verdichtung der Zementmatrix durch die Bildung von Hydratationsprodukten. Zusätzlich wiesen die Poreninnenflächen nach 7 d eine Schicht von Hydratationsprodukten auf.

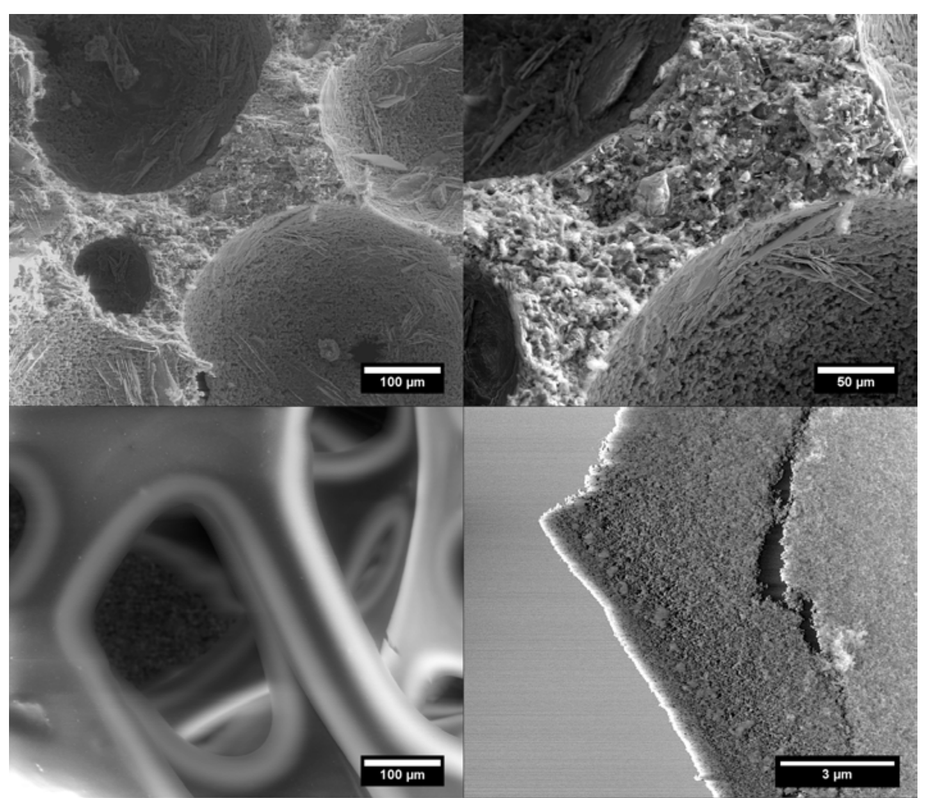


Abbildung 4: Gefüge der CNT-stabilisierten Schaumbetone basierend auf Dreiphasenschäumen (oben links und rechts) und der eingetragenen CNT-stabilisierten Dreiphasenschäume nach Trocknung (unten links und rechts)

Ein Vergleich der mittels Lichtmikroskopie bestimmten Porengrößenverteilung der eingetragenen Dreiphasenschäume und der resultierenden Schaumbetone zeigte, dass die Porenradien in sehr ähnlichen Bereichen lagen. Der mittlere Porenradius der Schaumbetone lag bei 190 µm und der der Schäume war lediglich 10 µm geringer. Der Hauptanteil der Poren in den Schäumen (76 %) und Schaumbetonen (69 %) zeigte Porenradien zwischen 100 und 500 µm. Die kleineren Poren innerhalb der Schäume

und größeren innerhalb der Schaumbetone können durch die eingetragenen Scherkräfte während des Herstellungsprozesses und destabilisierenden Effekte wie z.B. Ostwald-Reifung erklärt werden.

Untersuchung der Phasenbildung. Mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) wurden die Porenflächen im Querschnitt untersucht, um die schichtförmig ausgebildeten Hydratationsprodukte zu analysieren. Hierfür wurden Flächen und Punkte auf der dünnen Schicht in der Poreninnenfläche, auf den Bruchflächen unter dieser Schicht und auf den Stegen platziert und die Elementverteilung untersucht (vgl. Abbildung 5). Die Ergebnisse zeigten, dass die dünne Schicht ein hohes Calcium-zu-Silicium-Verhältnis aufweist (Ca/Si = 4-17) und somit calciumhydroxidreiche Hydratationsprodukte bestätigt werden können (Spot 1, Area 2, 4 und 6). Unter dieser Schicht und in den Stegen ergab sich ein niedriges Calcium-zu-Silicium-Verhältnis (Ca/Si = 2-3), welches hauptsächlich CSH-reiche Bereiche bestätigt (Area 3, 5, 7 und 8). Die Ausbildung der dünnen Schicht kann durch den Einfluss der grenzflächenaktiven Stoffe bzw. Tenside erklärt werden. Die Tenside besetzen die Kristallflächen und stören die Kristallisation von Calciumhydroxid. Dies führt zur Ausbildung kleinerer Kristalle und Veränderungen der Morphologie.

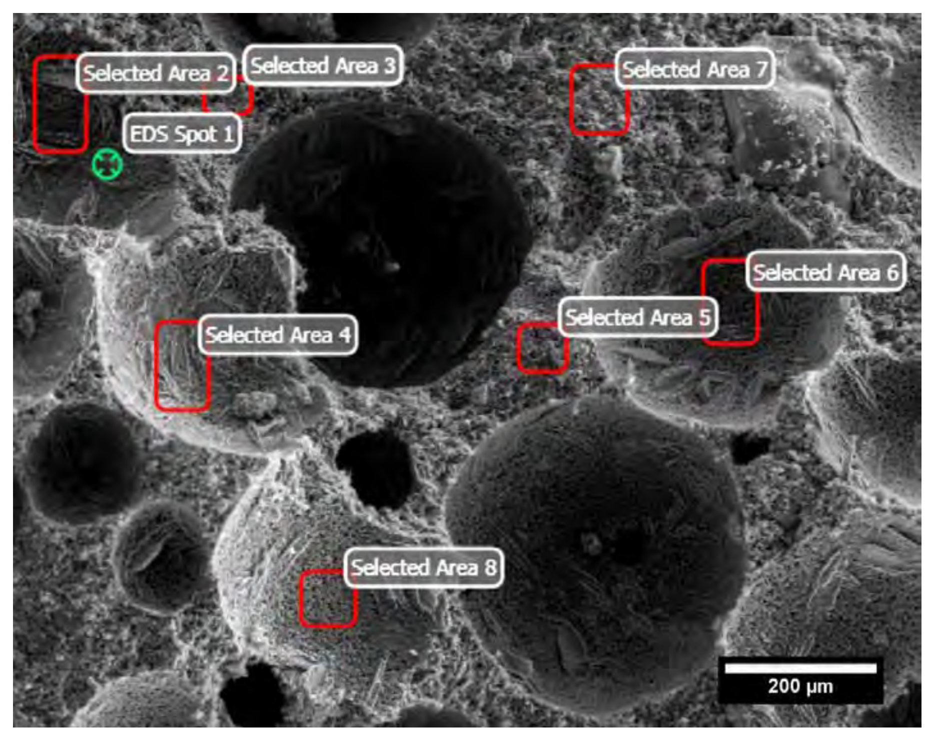


Abbildung 5: EDX-Analyse der Schaumbetonbruchflächen nach 7 d

Mechanische Eigenschaften. Die Druckfestigkeiten der CNT-stabilisierten Schaumbetone wurden nach 7 und 28 d bestimmt und mit industriellen Schaumbetonen verglichen (vgl. Abbildung 6). Die Trockenrohdichten der hergestellten Schaumbetone lagen bei 1100 kg/m³. Die gezeigten industriellen Schaumbetone wurden bei vergleichbaren W/Z-Werten von 0,45 hergestellt, enthielten jedoch bis zu 67 M.-% Zuschläge. Die CNT-stabilisierten Schaumbetone zeigten trotz hohem Optimierungspotenzial höhere Druckfestigkeiten als die industriellen Schaumbetone nach 7 d (10,3 N/mm²) und 28 d (13,8 N/mm²).

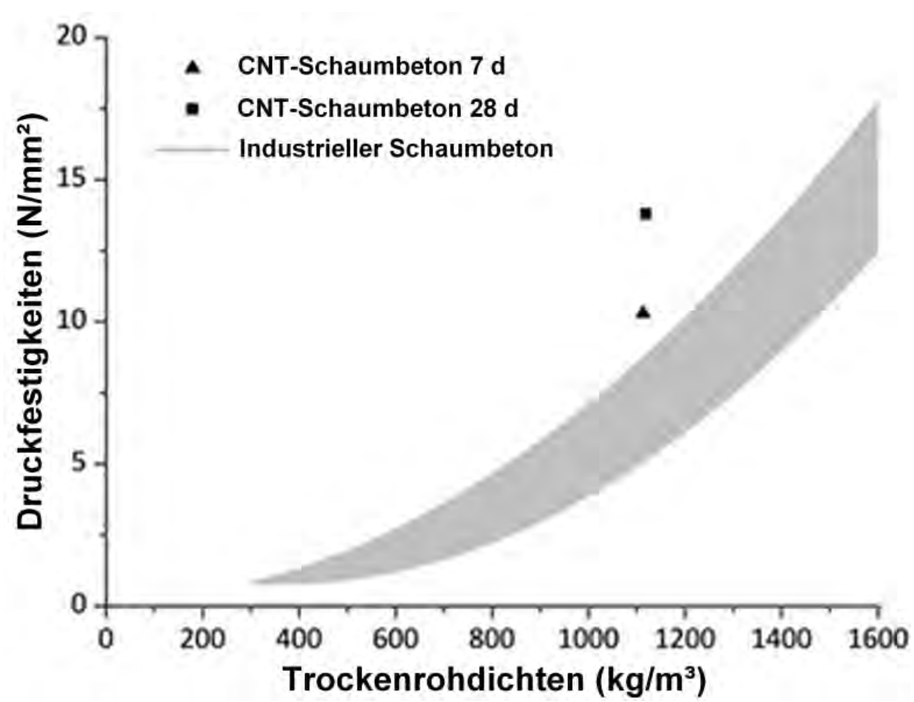


Abbildung 6: Vergleich von industriellen Schaumbetonen nach 28 d [5] und der CNT-stabilisierten Schaumbetone nach 7 und 28 d

4. Zusammenfassung

Es wurden zwei Ansätze gezeigt, die Eigenschaften von Schaumbetonen durch den Einsatz von Kohlenstoffnanomaterialien zu verbessern. Der erste Ansatz stellte die Anwendung einer UHPC-Formulierung in Kombination mit einer CNT/CNF-Dispersion dar. Die Schaumbetone wiesen eine xenomorphe Ausbildung von Portlandit und eine dichtere Zementsteinmatrix auf, welches zu verbesserten mechanischen Eigenschaften führte. Die Biegezugfestigkeiten der UHPC-Schaumbetone mit 0,050 M.-% CNTs/CNFs erreichten Festigkeitssteigerungen in der Biegezugfestigkeit von bis zu 40%, jedoch lediglich eine Steigerung der Druckfestigkeiten von 5,0-7,5% im Vergleich zur Referenz. Die Ergebnisse zeigten, dass eine gute Einbindung der Kohlenstoffnanomaterialien vorliegt, aber bereits höhere Anteile von 0,075 M.-% die Ausbildung der Mikrostruktur stören könnten. Es konnten jedoch stetig Festigkeitssteigerungen bei dem Einsatz von CNT/CNF-Dispersion im Vergleich zur Referenz erreicht werden, unabhängig von dem Massenanteil an CNTs/CNFs. Ebenfalls konnten keine störenden Einflüsse auf die Luftporengrößen und die Struktur beobachtet werden.
Der zweite Ansatz basierte auf der Eintragung von CNT-stabilisierten Dreiphasenschäumen in Zementleim. Die Ergebnisse zeigten, dass die CNT-stabilisierten Schaumbetone höhere Druckfestigkeiten nach 7 und 28 d aufweisen als industrielle Schaumbetone nach 28 d, wobei noch ein hohes Optimierungspotenzial bezüglich der Anpassung von W/Z-Wert und Fließmittelgehalt vorliegt. Aufgrund der eingetragenen Puzzolane und CNTs, die als Keime für die Ausbildung von CSH-Phasen fungieren können, konnten diese Festigkeitssteigerungen erzielt werden. Es konnte ebenfalls ein charakteristisches Porengefüge und eine bevorzugte Ausbildung von Hydratationsprodukten beobachtet werden. Die Sorption der Tenside auf den Nanopartikeloberflächen könnte auch nach Eintragung aufrechterhalten worden sein, welches die lokale Anreicherung von Hydratationsprodukten erklären kann. Es konnte eine Portlanditschicht

bestehend aus Calciumhydroxid-Kristallen auf der Poreninnenfläche beobachtet werden. Die Untersuchung der Bereiche unter dieser Schicht und innerhalb der Stege zeigten Anreicherungen von CSH-Phasen, welches durch die lokale Anlagerung von Nanopartikeln erzeugt wurde. Die Ergebnisse der CNT-stabilisierten Schaumbetone zeigen einen positiven Einfluss der CNT-stabilisierten Dreiphasenschäume auf das Mikrogefüge von Schaumbeton.

Eine weitere Optimierung des zweiten Ansatzes sowie eine Kombination der gezeigten Ansätze ermöglichen die Herstellung von UHPC Schaumbetonen mit noch höheren Leistungsfähigkeiten, vor allem in Hinblick auf die mechanischen Eigenschaften.

Literatur/ References

[1] SCHAUERTE M., TRETTIN R. Schaumbetonherstellung auf der Grundlage von Ultrahochleistungsbeton. In: F. Schmidt-Döhl, G. Deckelmann, ed. *44th Tagung Bauchemie*, Hamburg-Harburg 6-7 Oktober 2011. Frankfurt, 140-146, 2011.

[2] KRÄMER, C., SCHAUERTE, M., KOWALD, T.L., TRETTIN, R.H.F. Three-Phase-Foams for Foam Concrete Application. *Materials Characterization*, 102 (2015) 173-179.

[3] SCHAUERTE M., TRETTIN R. Neue Schaumbetone mit gesteigerten mechanischen und physikalischen Eigenschaften. In: H.-B. Fischer, K.-A. Bode, C. Beuthan, ed. *18th I-bausil*, Weimar 12-15 September 2012. Weimar, 2-0066-2-0072, 2012.

[4] YAKOLEV, G., KERIENE, J., GAILIUS, A., GIRNIENE, I., Cement Based Foam Concrete Reinforced by Carbon Nanotubes. *Materials Science*, 12 (2) (2006) 147-151.

[5] KERIENE, J., KLIGYS, M., LAUKAITAS, A., YAKOLEV, G., SPOKAUSKAS, A., ALEKNEVICIUS, M. The influence of multi-walled carbon nanotubes additive on properties of non-autoclaved and autoclaved aerated concretes. *Construction and Binding Materials*, 49 (2013) 527-535.

[6] YAKOLEV, G., PERVUSHIN, G., MAEVA, I., KERIENE, J., PUDOV, I., SHAYBADULLINA, A., BURYANOV, A., KORZHENKO, A., SENKOV, S. Modification of Construction Materials with Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Procedia Engineering*, 57 (2013) 407-413.

[7] LI, G.Y., WANG, P.M., ZHAO, X. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes. *Carbon*, 43 (2005) 1239-1245.

[8] GONZENBACH U.T., STUDART, A. R., TERVOORT, E., GAUCKLER, L. J. Ultrastable Particle-Stabilized Foams. *Angewandte Chemie International Edition*, 45 (21) (2006) 3526–3530.

Ansprechpartner/ Autors:

M.Sc. Christina Krämer kraemer@chemie.uni-siegen.de
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11
57076 Siegen

Neubauer, J.; Breckwoldt, J.; Menz, S.

Eine neue Labormethode zur Bewertung von Celluloseethern und anderen Rheologieadditiven in Gipsputzen

1. Einleitung

Insbesondere wegen der Möglichkeit zum ressourcenschonenden und effizienteren Bauen hat sich der Einsatz von Werktrockenmörteln in den vergangenen 20 Jahren weltweit durchgesetzt. Eine der bedeutensten Anwendungen für Trockenmörtel sind Gipsputze, diese werden entweder manuell oder mit einer Putzmaschine verarbeitet. Wie andere Trockenmörtel auch, enthalten Gipsputze bauchemische Additive, die deren rationelle und dünnschichtige Verarbeitung möglich machen.

Neben Celluloseethern, die ein hohes Wasserrückhaltevermögen der Gipsputze gewährleisten und deren Rheologie beeinflussen, finden auch andere wasserlösliche Polymere Verwendung [1]. Hierbei handelt es sich um Stärkeether und Polyacrylamide. Beide Produkte haben Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften des Putzes, die sich in dessen Anmisch- und Verarbeitungsverhalten auswirken.

Häufig werden alle drei Additivtypen parallel in Gipsputzrezepturen eingesetzt. Deren individuelle Wirkung ist mit der landläufigen Laborausrüstung schwer abzuschätzen, daher sind bei Gipsputzen Praxis-Applikationsversuche die Regel. Demgegenüber kann man mit dem hier vorgestellten, neuen Verfahren die Wirksamkeit der einzelnen Verdicker in Gipsputzen im Labormaßstab prüfen und Additivkombinationen bezüglich Konsistenzaufbau und Verarbeitung vergleichen.

2. Versuchsdurchführung

Bislang konzentrierten sich Arbeiten zum Verdickungsaufbau bei Gipsputzen zumeist auf die Verdickungswirkung der Celluloseether. So wurde publiziert, wie die Wahl des Celluloseethers die Entstehung unerwünschter Gipsagglomerate – d.h. Klumpen – im Putz beeinflusst. Es wird beschrieben, dass ein verlangsamter Verdickungsaufbau die komplette Benetzung des Bindemittels fördert; entweder mit angepasster Partikelform des Celluloseethers [2] oder durch eine optimierte Teilchengrößenverteilung [3].

Keines der in den Arbeiten beschriebenen Verfahren erlaubt eine Untersuchung des Konsistenzaufbaus im realen Gipsputz. Es bleibt unberücksichtigt, ob weitere Verdicker eingesetzt werden und ob deren Verdickungswirkung mit der eines Celluloseethers vergleichbar ist. Im Gegensatz dazu nähert sich die neue Laboruntersuchungsmethode den Verhältnissen auf der Baustelle an, indem der Konsistenzaufbau direkt über das Drehmoment während des Anmischens des Trockenmörtels mit Wasser ermittelt wird.

Das Kernstück der Versuchsanordnung ist der einem Labormischer nach EN 196 [4] entsprechende Mischtopf des Plasti-Corders (Fa. Brabender, USA) mit kontinuierlicher Messung des Drehmomentes am Mischerblatt. Das Drehmoment ist das Maß für die Putzkonsistenz während des Anmischvorgangs. Auf diese Weise wird der Zeitpunkt des Verdickungsbeginns sowie der Umfang des Anstiegs der Verdickung nach

Wasserzugabe verfolgt. Zusätzlich läßt sich beim Fortsetzen des Mischvorgangs der Einfluss der Scherbelastung auf den Putz ermitteln.

In Abbildung 1 ist der Verlauf des Drehmoments bei Anmischen eines Gipsputzes mit dem genannten Versuchsaufbau dargestellt. Das Drehmoment ist zu Beginn nahe der Grundlinie, da nur der im Rührtopf vorgelegte, trockene Gipsputz durchmischt wird. Die gesamte Wasserzugabe erfolgt in der 10. Sekunde, damit einher geht ein Anstieg des Drehmoments auf 0,3 bis 0,4 Nm nach rund 15 Sekunden. Es tritt ein erster Peak auf, im Falles eines schnellen und starken Konsistenzanstiegs wird dieser nur als Schulter wahrgenommen. Nach steilem Konsistenzanstieg wegen der Auflösung der Additive im Anmachwasser werden bei 35 Sekunden Mischzeit als höchstes Drehmoment 1,1 Nm gemessen. Es folgt ein – durch die fortgesetzte Scherung bedingter – Rückgang um 52%. Zum Ende der Messung nach 90 Sekunden liegt das Drehmoment bei 0,54 Nm.

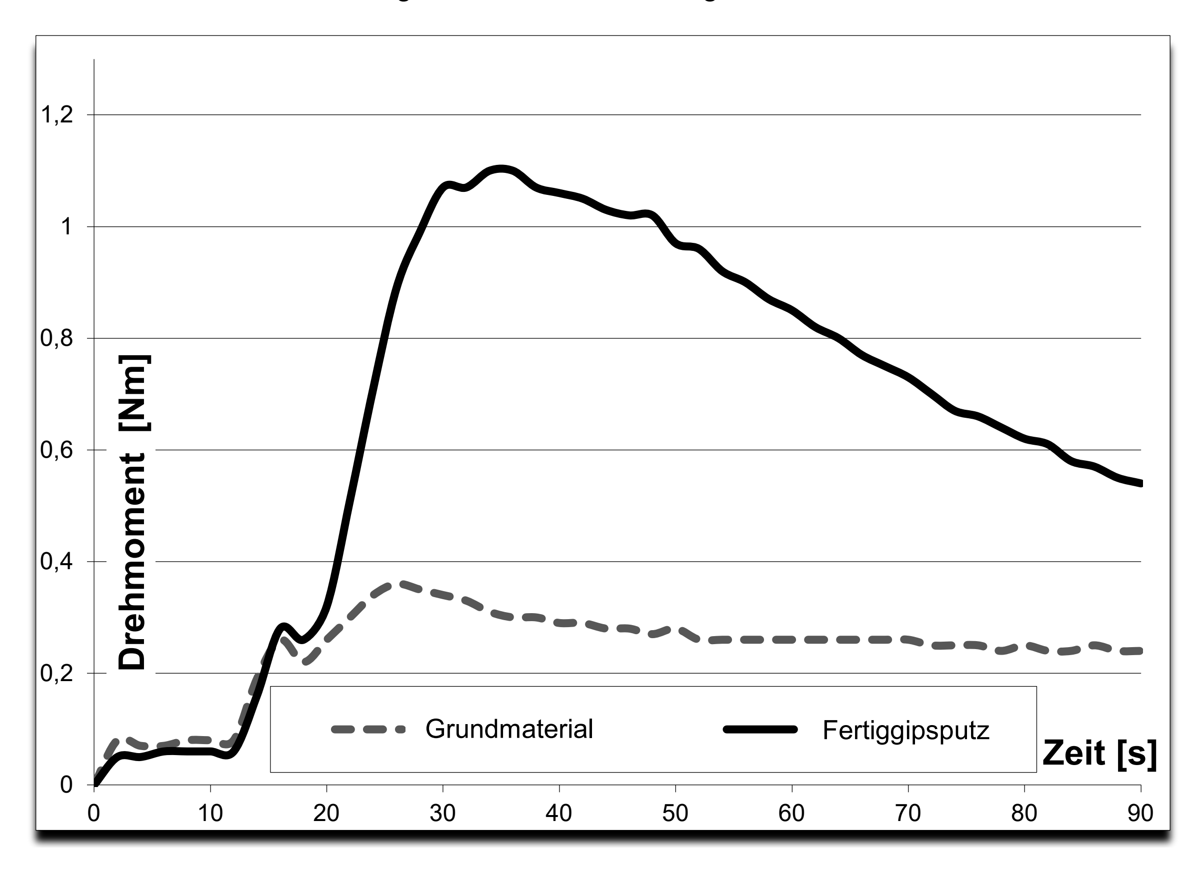


Abbildung 1
Verlauf des Drehmoments mit dem Brabender Plasti-Corder beim Anmischen eines Gipsmaschinenputzes mit und ohne Additivzusatz

Der zweite in der Graphik gezeigte Verlauf entspricht dem des Gipsputzgrundmaterials ohne Additivzugabe. Es ist deutlich der typische Anstieg bei 15 Sekunden Mischzeit zu erkennen, der auf die Wasserzugabe zurückzuführen ist. Beim fortgesetzten Rühren steigt das Drehmoment noch 10 Sekunden bis auf 0,35 Nm an, während dieser Zeit wird die Gipspaste mit Wasser angemischt. Dann geht es schnell auf ein Niveau von rund 0,25 Nm zurück.

3.1 Konsistenzaufbau in Gipsputzen durch Stärkeether und Polyacrylamide

Wie berichtet ist ein Vorteil der vorgestellten Labormethode, dass einzelne Additive in ihrer Wirkung als Bestandteile einer Gipsputzrezeptur verglichen werden können. Es kann der gegenüber dem Grundmaterial erreichte Konsistenzgewinn oder der zeitliche Ablauf der Verdickung aufgezeichnet werden. Neben einem Vergleich der einzelnen Additive untereinander ist es auch möglich, aus den Versuchsdaten im Labormaßstab auf ein bestimmtes Verarbeitungsverhalten im Anwendungstest zu schließen.
Eine weitere Anwendung ist die Suche nach Additiven oder Additivkombinationen, die es ermöglichen, den gewünschten Verdickungsverlauf auch nach Austausch z.B. des Bindemittels wieder einzustellen. Dieses Verfahren erlaubt eine Vorauswahl zu treffen und hilft, die Zahl der Applikationsversuche im Technikumsmaßstab zu begrenzen.

Zuerst werden einzelne Additivkomponenten, die üblicherweise zusammen mit einem Celluloseether in Gipsputzen eingesetzt werden, verglichen. Drei Polyacrylamide und drei Stärkeether wurden in Gipsputzgrundmaterial ohne Celluloseether untersucht. Eine Charakterisierung der Additivkomponenten und des eingesetzten Celluloseethers erfolgt in Tabelle 1.

Tabelle 1
Charakterisierung der eingesetzen Additive und des Celluloseethers

Bezeichnung	Produktklasse	Herstellerangaben
SE-1	Hydroxypropylstärke	Einsatz in Gipssystemen
SE-2	Hydroxypropylstärke	Einsatz in Gipssystemen
SE-3	Carboxymethylhydroxypropylstärke	Für Zementfliesenkleber
PAA-1	Polyacrylamid, kationisch	Mittlere Ionizität
PAA-2	Polyacrylamid, anionisch	Mittlere Ionizität
PAA-3	Polyacrylamid, kationisch	Hohe Ionizität
Cell	Hydroxyethylmethylcellulose (HEMC)	DS(M) = 1,61; MS(EO) = 0,27; Viskosität 41300 mPa·s (2%, Haake Rotovisko)

Die drei Stärkeether SE-1, SE-2 und SE-3 wurden jeweils in einer Dosierung von 0,09% in einem kommerziell verfügbaren Gipsmaschinenleichtputz Basismaterial, welches keine weiteren Verdicker enthielt, eingesetzt. In Vorversuchen ist die Wassermenge so gewählt worden, dass das maximale Drehmoment zwischen 0,8 und 1,7 Nm lag. In diesem Messbereich wird für Gipsputzproben ein gut reproduzierbarer Kurvenverlauf erhalten. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Abbildung 2 dargestellt.

Die Graphik zeigt sehr gut, dass sich zwei der drei untersuchten Stärkeether-Typen weitgehend in ihrem Kurvenverlauf gleichen: SE-1 und SE-2 zeigen beide einen sehr schnellen Anstieg der Putzkonsistenz nach der Wasserzugabe. Der Peak nach ca. 15

Sekunden Mischzeit tritt lediglich als Schulter in den steil anwachsenden Kurven auf. Bereits nach 20 bzw. 22 Sekunden Mischzeit wird das maximale Drehmoment erreicht, es liegt zwischen 1,5 und 1,7 Nm.

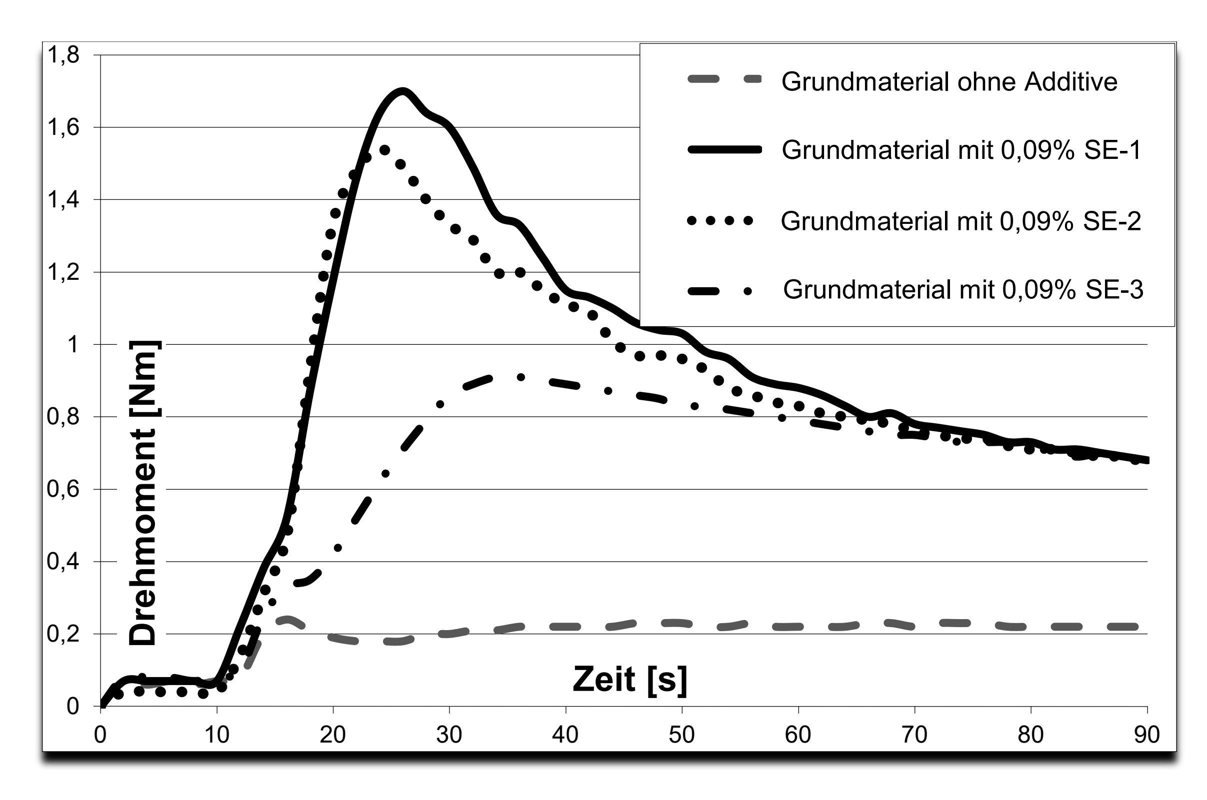


Abbildung 2
Verlauf des Drehmoments beim Anmischen von Gipsmaschinenputzen, welche jeweils 0,09% der Stärkeether SE-1, SE-2 und SE-3 enthalten

Der Kurvenverlauf des Stärkeethers SE-3 unterscheidet sich deutlich von den anderen. Obwohl sich die Sieblinien der drei Stärkeether nicht unterscheiden, ist der über das Drehmoment gemessene Verdickungsaufbau langsamer und die maximale Konsistenz ist mit 0,9 Nm deutlich niedriger. Neben dem langsameren Verdickungsaufbau, der sich über fast 40 Sekunden Mischzeit erstreckt, fällt auch auf, dass sich die Konsistenz bei fortgesetztem Mischen nur wenig ändert. Das Drehmoment beträgt 0,7 Nm nach 90 Sekunden. Dieser Wert ist gleich groß wie bei den Stärkeethern SE-1 und SE-2, beide sind scheranfälliger als SE-3.
Die Laboruntersuchungen zeigen, dass sich für Gipsputz empfohlene Stärkeether von denen für zementäre Fliesenkleber im Verdickungsaufbau und der Scherstabilität stark unterscheiden. Für Gipsputzanwendungen entwickelte SE-1 und SE-2 haben eine sehr schnelle und starke Konsistenzentwicklung. Die Stärkeether ähneln diesbezüglich dem Drehmomentverlauf des kommerziellen Gipsputzes in Abbildung 1. Für SE-3 hingegen ist das nicht der Fall.

In Abbildung 3 ist dargestellt, wie Polyacrylamide Gipsputz verdicken. Anders als bei den ungeladenen oder nur wenige Carboxylgruppen tragenden Stärkeethern ist eine Wirkung zu erwarten, die mehr von deren Ionizität, d.h. der Ladung der Polymere abhängt, die in Wechselwirkung mit den Bindemittelpartikeln treten können. Ionizität ist ein Maß für den Anteil Ladungen tragender Monomere in der Polymerkette. Bei dem

negativ geladenen, anionischen Polyacrylamid PAA-2 sind Acrylsäure-Monomere die Ladungsträger, bei den positiv geladenen, kationischen Polyacrylamiden PAA-1 und PAA-3 sind dieses Acrylsäurederivate, die quartäre Aminogruppen enthalten.

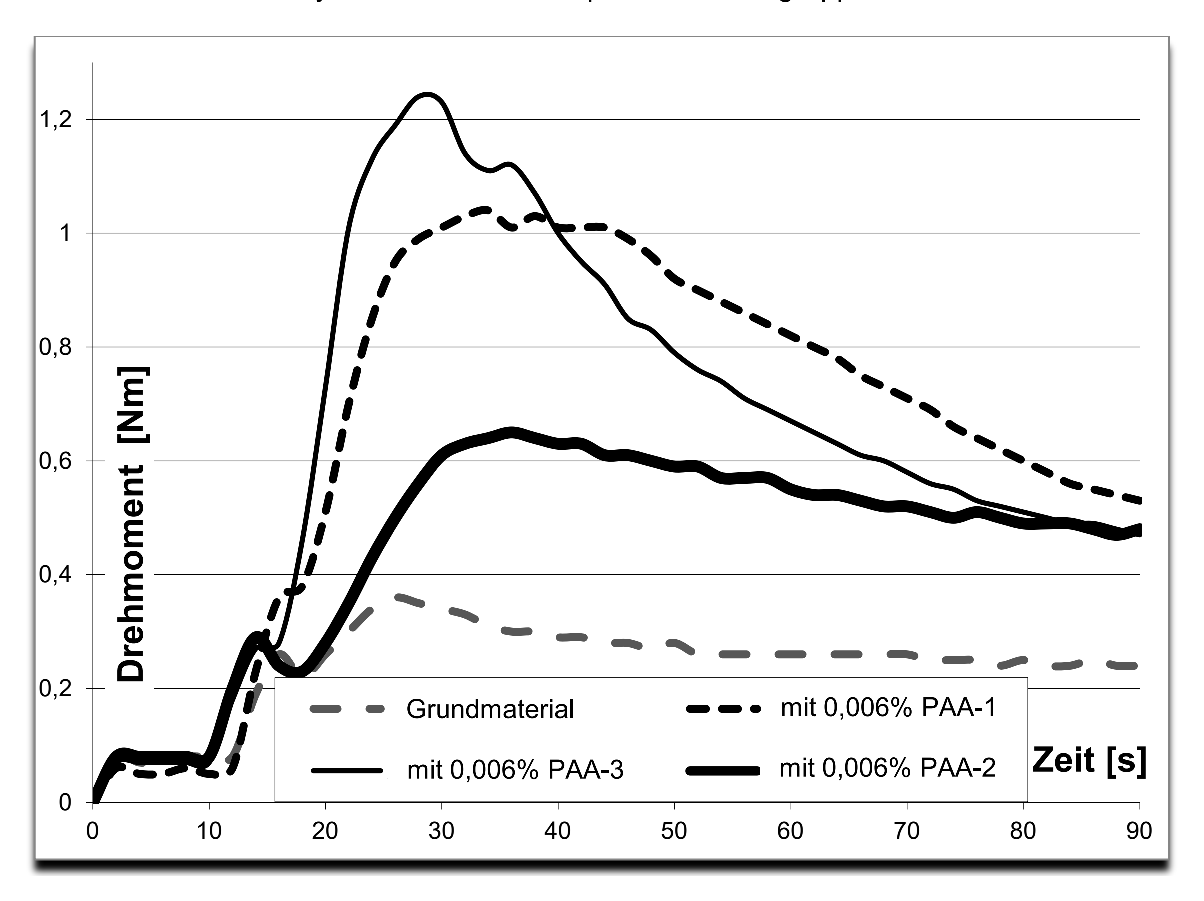


Abbildung 3
Verlauf des Drehmoments beim Anmischen von Gipsmaschinenputzen, welche jeweils 0,006% der Polyacrylamide PAA-1, PAA-2 und PAA-3 enthalten

Wiederum ist als Referenz das Gipsputz-Grundmaterial ohne Additive beim gleichen Wasseranteil von 53% vermessen worden. Der Verlauf entspricht dem der bereits diskutierten Beispiele.
Anders als die für Gipsputze empfohlenen Stärkeether SE-1 und SE-2 hat keines der untersuchten Polyacrylamide einen sehr steilen und schnellen Konsistenzaufbau. Bei den beiden kationischen Typen PAA-1 und PAA-3 werden nach 30 bzw. 25 Sekunden maximale Drehmomente von 1,05 Nm bzw. 1,25 Nm erhalten. Die Verdickung des anionischen PAA-2 ist niedriger und erreicht bei der gleichen Einsatzmenge nur ein maximales Drehmoment von 0,65 Nm.
Die Scherstabilität dagegen ist beim anionischen PAA-2 und den kationischen PAA-1 und PAA-3 sehr unterschiedlich ausgeprägt. Bei PAA-1 mit mittlerer Ionizität halbiert sich das Drehmoment während der gesamten Mischzeit von 1,05 Nm auf 0,52 Nm. Noch deutlicher fällt das Drehmoment für das hochgeladene, kationische PAA-3 ab: Der Rückgang beträgt 62% auf 0,48 Nm.
Die Ladungshöhe und die Polarität (d.h. negative oder positive Ladung des Polymers) spielt bei Polyacrylamiden in Baustoffanwendungen eine wichtige Rolle. Dieses lässt sich daran erkennen, dass für das anionische PAA-2 bei vergleichbarer Ladungsdichte (mittlere Ionizität) wie dem kationischen PAA-1 eine viel geringere Verdickungswirkung

erreicht wird. Dazu zeigt PAA-2 eine Verbesserung der Scherstabilität. Es wird ein Rückgang des Drehmoment während der Mischzeit von nur 27% erhalten, der Einsatz des anionischen Polyacrylamids PAA-2 ergibt den scherstabilsten der drei Gipsputze.

3.2 Untersuchung der Verdickung von Additivcompounds mit Celluloseethern

Die Beispiele im vorherigen Abschnitt zeigen, dass es mit der Labormethode möglich ist, Additive wie Stärkeether oder Polyacrylamide hinsichtlich Verdickungsleistung, Konsistenzaufbau und Sensitivität gegenüber Scherbelastung einzuordnen. Die dabei erhaltenen Erkenntnisse sind differenzierter als beim Ermitteln des Ausbreitmaßes von Gipsputzen nach EN [5]. Das per Ausbreittisch-Verfahren bestimmte Ausbreitmaß betrug für alle diskutieren Abmischungen 174 bis 188 mm. Anhand dieser Resultate wäre eine Vorauswahl für Applikationsversuche nur eingeschränkt möglich.

Von entscheidender Bedeutung ist, ob sich die Methode auch für Additivcompounds aus Celluloseethern und den o.g. Zusatzverdickern eignet. In Abbildung 4 sind die Resultate für einen Gipsputz mit Celluloseether CELL und zwei unterschiedlichen Konzentrationen des Stärkeethers SE-2 gezeigt.
Als Referenz ist der Gipsputz ohne Zugabe von Additiven vermessen worden. Die Einsatzmenge des Celluloseethers beträgt in beiden Abmischungen 0,12%. Der Anteil des Stärkeethers SE-2 wird variiert und liegt bei 0,09% oder 0,05%.

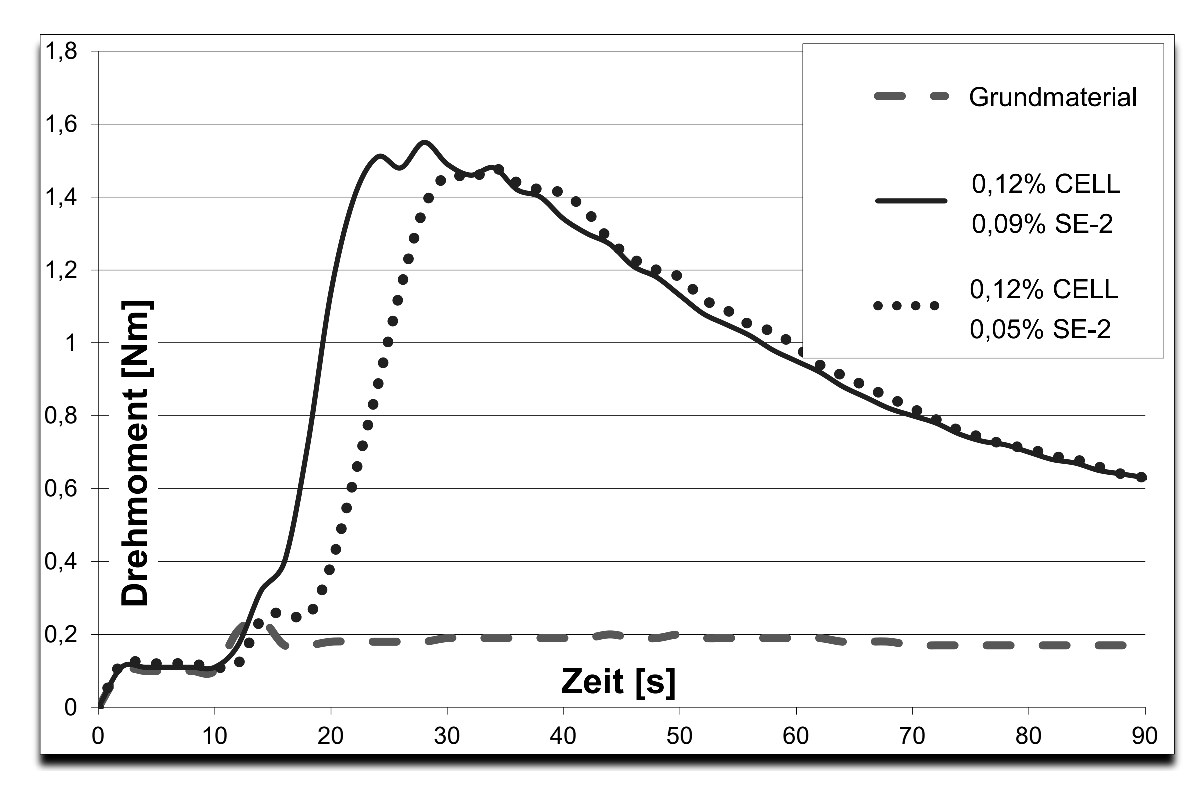


Abbildung 4
Verlauf des Drehmoments beim Anmischen von Gipsmaschinenputzen, welche 0,12% CELL und 0,05% bzw. 0,09% SE-2 enthalten

Das Drehmoment steigt bei Erhöhung des Stärkeetheranteils von 0,05% auf 0,09% früher und noch etwas steiler an, aber mit 1,55 Nm wird nur ein geringfügig höheres

Niveau erreicht als mit geringerem SE-2 Anteil. Der zeitliche Unterschied im Hinblick auf den Konsistenzanstieg kann über das Ausbreitmaß nicht erkannt werden. Bereits nach kurzer Mischzeit zeigen beide Kurven den gleichen Verlauf. Nach 180 Sekunden ist das Drehmoment identisch, ebenso das Ausbreitmaß mit 175 bzw. 178 mm.

In Gegenwart von Celluloseether CELL kann mit der vorgestellten Labormessmethode die Wirksamkeit zusätzlicher verdickender Additive auf die Entwicklung der Konsistenz des Gipsputzes untersucht werden. Darüber hinaus geben die Labormessergebnisse auch Hinweise auf anwendungstechnische Parameter. Nachstehend folgt dazu ein Praxisbeispiel.

3.3 Vergleichsuntersuchung mit von Hand angemischten Gipsputzrezepturen

Gipshandputzrezepturen mit drei unterschiedlichen Additivkombinationen wurden mit der neuen Labormethode untersucht und die Ergebnisse mit anwendungstechnischen Beurteilungen verglichen. Die Drehmomentverläufe werden in Abbildung 5 gezeigt. Zur Näherung an die Anmischung von Hand wurde die Rührdauer im Laborversuch auf 180 Sekunden verlängert. Alle drei Putze haben ein vergleichbares Ausbreitmaß.

In der Legende sind die anwendungstechnischen Bewertungen des Anmischverhaltens durch den Verarbeiter für die geprüften Rezepturen in Stichworten zusammengefaßt.

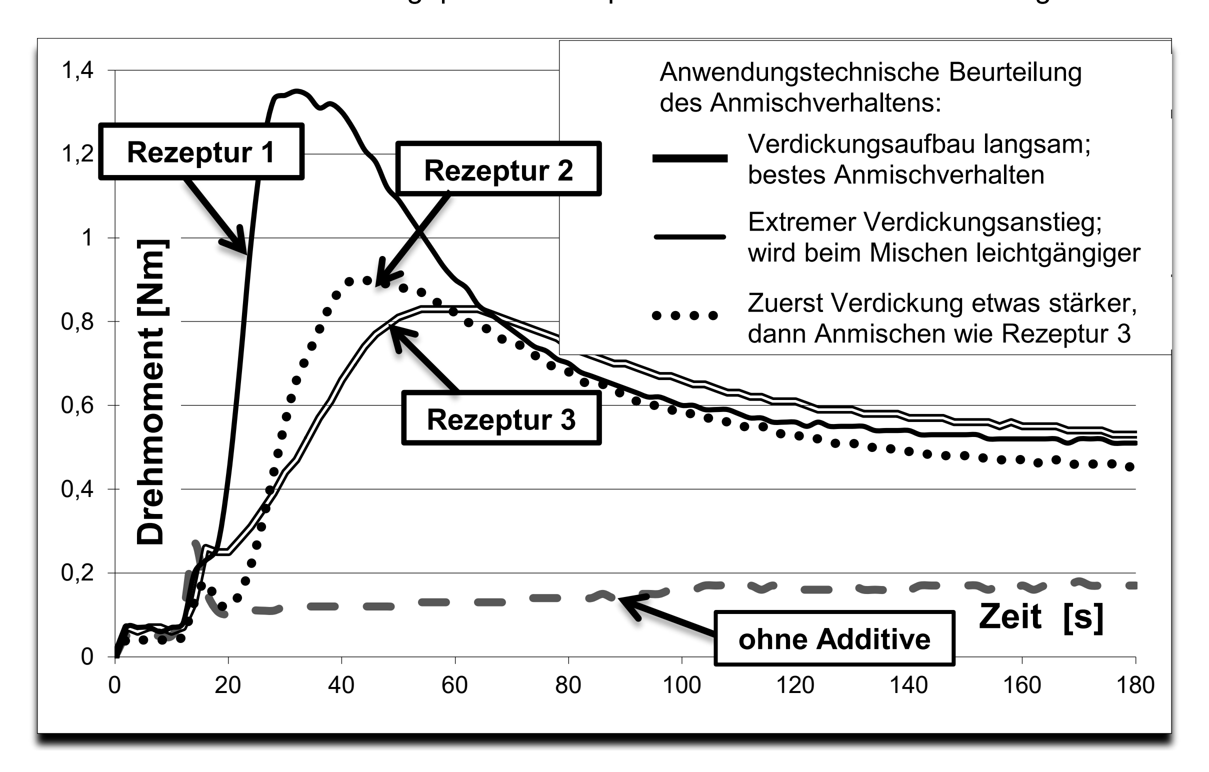


Abbildung 5
Drehmomentverlauf für drei Gipshandputzrezepturen und Gipsputzgrundmaterial

Die Bewertung des Anmischverhaltens spiegelt sich in den Drehmomentkurven wider. Der sehr hohe Andickungberg der Rezeptur 1 wird im Labor ebenso gefunden wie die geringe Scherstabilität. Auch die Ähnlichkeit der Rezepturen 2 und 3 wird erkannt. Die

Konsistenz ist bei beiden Rezepturen praktisch identisch, wie das fast gleich hohe maximale Drehmoment zeigt. Die bessere Bewertung der Rezeptur 3 ist auf den noch langsameren Anstieg der Verdickung im Vergleich mit Rezeptur 2 zurückzuführen. Da bei von Hand angemischten, größeren Gipsputzmengen (10 bis 15 kg) nur geringe Scherkräfte aufgebracht werden, wurde der sehr langsame Konsistenzaufbau der Rezeptur 3 sehr positiv beurteilt. Der anwendungstechnische Unterschied zwischen den Rezepturen 2 und 3 kann auch von den Drehmomentkurven abgeleitet werden.

4. Zusammenfassung

Die vorgestellten Beispiele zeigen, dass die neue auf der Messung des Drehmoments am Mischer basierende Prüfmethode mittels Vorversuchen im Labor gestattet, die Zahl der aufwändigen Praxisversuche bei der Auswahl von Verdickerkombinationen aus Celluloseethern, Stärkeethern und Polyacrylamiden auf eine geringere Anzahl von Rezepturen zu beschränken.
Die neue Messmethode erlaubt es, Ergebnisse von Praxisversuchen unabhängiger von möglichen persönlichen Vorlieben der beurteilenden Verarbeiter nachzuvollziehen und die Bewertung des für viele Gipsputzanwendungen wichtigen Anmischverhaltens nach objektiven Maßstäben vorzunehmen.

Weiterhin kann bei Gipsputzrezepturen eine erste Einschätzung der dem Anmischen folgenden Verarbeitungsschritte vorgenommen werden, da Hinweise auf das Verhalten des Frischmörtels bei Scherung erhalten werden; Kenndaten für das Stehvermögen und die mit der Scherung zusammenhängende Leichtgängigkeit beim Aufziehen des Gipsputzes liegen im Labormaßstab vor.

Literatur

[1] Bayer, R., Lutz, H.: *Dry Mortars,* Ullmann´s Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7. Auflage, S. 1-41 (2011)

[2] Neubauer, J.: *Development of new HEMC cellulose ethers for reduction of lump formation in gypsum spray plaster*, ZKG – Drymix mortar and construction chemistry Special, S. 59-63 (2013)

[3] Choi, N.: *Minimizing the lump formation of gypsum plaster with cellulose ether*, ZKG – Drymix mortar and construction chemistry Special, S. 19-23 (2013)

[4] DIN EN 196, Teil 1: *Bestimmung der Festigkeit*, Deutsche Fassung (2005)

[5] DIN EN 13279, Teil 2: *Gipsbinder und Gips-Trockenmörtel - Prüfverfahren*, Deutsche Fassung (2014)

Ansprechpartner:
Dr. Jörg Neubauer jneubauer2@dow.com
Dow Construction Chemicals
August-Wolff-Straße 13

29699 Bomlitz

Takahashi, K., Bier, T.

Effects of Mixing Periods and Mix Design Parameters on Reducing Early-age Shrinkage of Cement-based Mortars

1. Indroduction

Deformations of cement-based mortars will start as soon as water is added due to hydration and also due to the loss of water by evaporation. The deformations can be distinguished between early-age and long-term behaviour, where “early age” is limited to 24 h after wetting and “long term” refers to the time beyond. Especially the deformations under drying conditions at early ages have become of great concern due to recurrent problems with cracking in high strength mortars and self-consolidating mortars utilized as reinforcing thin-layer parts. Cracks provoked by early-age shrinkage are considerably deeper and more serious than those formed by drying induced under hygral gradients in hardened mortars [1]. It has been suggested that if the early-age shrinkage magnitude exceeds 1 mm/m, there is a high risk of cracking [2]. Nevertheless, relatively little research on dimensional stability has been directed at the core reasons or mechanisms for changes at early ages.
The authors have reported in previous work that excessive mixing energies accelerate the hydration rate and degrade the flowability of cement-based mortars. This demonstrates the very fact that mixing actions do modify the interface of cement particles as well as disintegrate agglomerates [3]. Densified microstructure due to accelerated hydration could increase shrinkage. Bier et al. suggested that there is a correlation between the workability and the degree of early-age shrinkage [4].
This work describes and examines the effects of mixing periods and mix design parameters on deformations, capillary pore pressure, water loss, rheological properties and hydration kinetics of cement-based mortars. Our objectives are to evaluate changes in early-age shrinkage provoked by the lengthened mixing processes and by the doses of super plasticizer (SP) and of shrinkage reducing agent (SRA) and thereby to clarify the corresponding mechanisms.

2. Experimental
2.1. Materials and proportions

The experimental mortars contained CEM I 42.5R, silicious sand, polycarboxylic ether SP, acrylic viscosity modifying agent (VMA), the developed SRA (fatty alcohol ethylene/propylene oxide adduct) and tap water in the proportions shown in Table 1. The SRA has a micelle size of 50 nm and its surface tension is 32.1 mN/m in 1 % solution.

Table 1: Proportions of the experimental mortars (unit; g)

Mortars	**Cement**	**Sand**	**SP**	**VMA**	**SRA**	**Water**
A	430	570	0.80	0.30	0	180
B	430	570	1.10	0.30	0	180
C	430	570	0.80	0.30	1.20	180

Prior to testing, the constituent materials were pre-mixed (dry and hand mixing) and subsequently mixed with water in a beaker at 700 rpm with a mechanical mixer. The time periods for mixing were predetermined at 2 min to reflect optimal mixing and 7 min to reflect excessive mixing [5]. Mortar A was a basic mix in all tests. Mortar B was set at well dispersed state [6] and was used to observe the effects of rheology of mortars on early-age shrinkage. By using SRA in the composition of mortar C, the influence of SRA dose on reducing early-age shrinkage was investigated.

2.2. Testing methods

Rheology was evaluated by measuring viscosity and yield stress using a rheometer. A concentric cylinder system was used to measure the shear stress response to the applied strain rate. Viscosity and yield stress were determined from the Casson's equation using the slope of the linear region of the down curve of the hysteresis loop. Setting time was measured based on EN 196. A calorimetric test as an index of hydration kinetics was carried out using the isothermal conduction calorimeter of a triple type. Deformations were measured using contactless laser sensors. One laser sensor was set to monitor the horizontal movement of an end rod embedded in the cased mortar. The other sensor was situated above the specimen with its laser beam directed at the surface of the specimen. Capillary pore pressure was monitored with a pressure transducer connected to a de-aired water filled system with a 50-mm needle having an external/internal diameter of 0.7/0.4 mm. Deformations and capillary pore pressure were measured with and without a sealed cover over the mortar. The water loss of mortars was measured using an electric balance in order to investigate the evaporation rate from the mortar surface. The stainless-steel mould shown in Fig. 1 has a 25-cm length and a rectangular cross section of 30 mm by 40 mm.
Deformations, capillary pore pressure, the water loss and heat release rate were monitored continually during the 24 h immediately after casting. All tests were performed in a room under a constant temperature at 20 °C and humidity at 65 %RH. Every test was repeated more than three times under the same conditions.

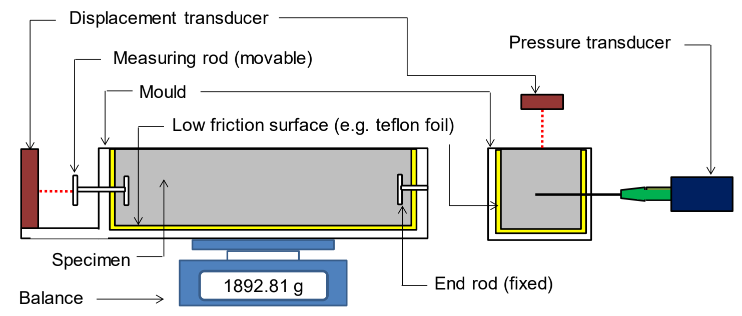


Figure 1: Experimental set-up for the measurements of shrinkage, pore pressure and water loss

3. Results

Table 2 shows viscosity, yield stress and setting time of the mortars A–C. Both viscosity and yield stress in mortars A and C increased with an extended mixing period, whereas a significant increase in rheological properties of mortar B did not occur. The initial set and final set shortened with a longer mixing time in mortars A and C.

Compared to mortars A and C, the acceleration of setting time became less pronounced in mortar B.
Horizontal and vertical deformations of mortar A with and without a cover after 2 min and 7 min of mixing as a function of time are shown in Fig. 2. Both drying shrinkage and autogenous shrinkage can be observed in mortars produced under uncovered conditions and only autogenous shrinkage can be measured under covered conditions. The shrinkage of uncovered mortar was 5 times greater than covered mortar at the end of measurements (after 24 h). Compared to covered mortar, horizontal shrinkage starts earlier in uncovered mortar. This finding indicates drying shrinkage is generated earlier than autogenous shrinkage. Regardless of the absence or presence of the mortar cover, the onset of the horizontal shrinkage commenced earlier and increased as the length of mixing time increased.
The vertical shrinkage rate increased significantly immediately after the casting and this greatly slows down after differentiated periods prior to the initial set. Thereafter, horizontal shrinkage increased. Compared to the vertical shrinkage of the mortar after 2 min of mixing, the mortar after 7 min of mixing showed smaller vertical movement. There was little difference in the onset of the vertical shrinkage between mortars mixed for 2 min and those for 7 min. The test results under both covered and uncovered conditions showed almost the same trends but the amount of shrinkage was larger in the uncovered case.

Table 2: Rheological properties and setting times of the mortars A–C

Mortars		A		B	C
Mixing time (min)		2	7	7	7
Viscosity (Pa*sec)		1.9	2.5	2.1	2.4
Yield stress (Pa)		2.1	46.3	13.2	42.9
Setting time (h:min)	**Initial set**	5:50	4:45	5:25	4:50
	Final set	7:45	6:45	7:20	6:50

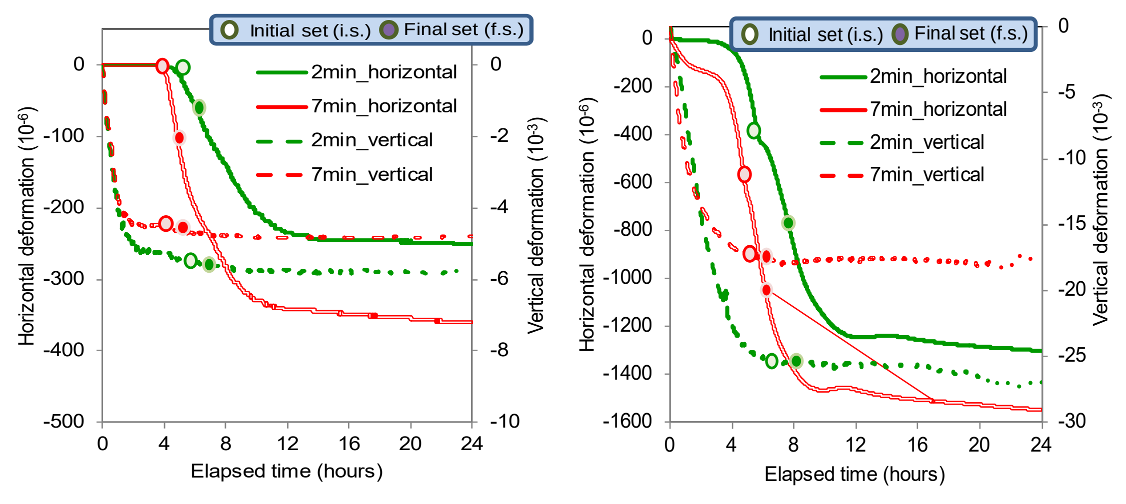


Figure 2: Horizontal and vertical deformations of covered (*left*) and uncovered (*right*) mortar A at early age

Figure 3 shows capillary pore pressure of mortar A as a function of time. The capillary pore pressure was generated as menisci were formed inside the mortar and/or at the

mortar surface. When a certain pressure is reached, gaps between particles can no longer be bridged by the menisci and air penetrates locally into the pore system accompanied by a local pressure breakdown (shown in the pressure curves of the mortars mixed for 7 min). Regardless of the absence or presence of the cover, as mixing time became longer, the onset of the capillary pore pressure commenced earlier and the capillary pore pressure at any given time increased during its build-up period. Compared to covered mortars, the onset of capillary pore pressure commenced earlier and the pressure value increased in uncovered mortars.

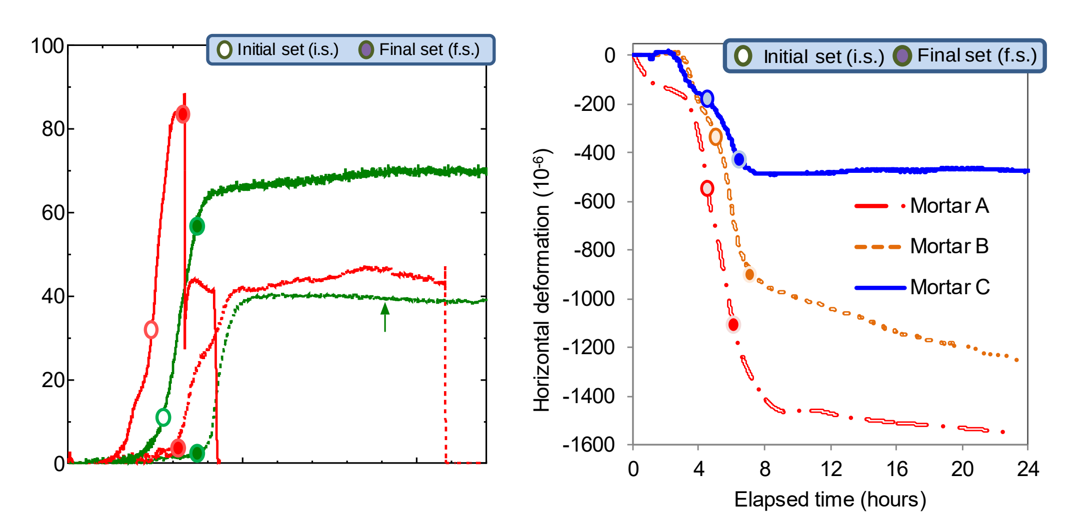


Figure 3 (*left*): Capillary pore pressure of mortar A as a function of time

Figure 4 (*right*): Horizontal deformation of uncovered mortars A–C mixed for 7 min

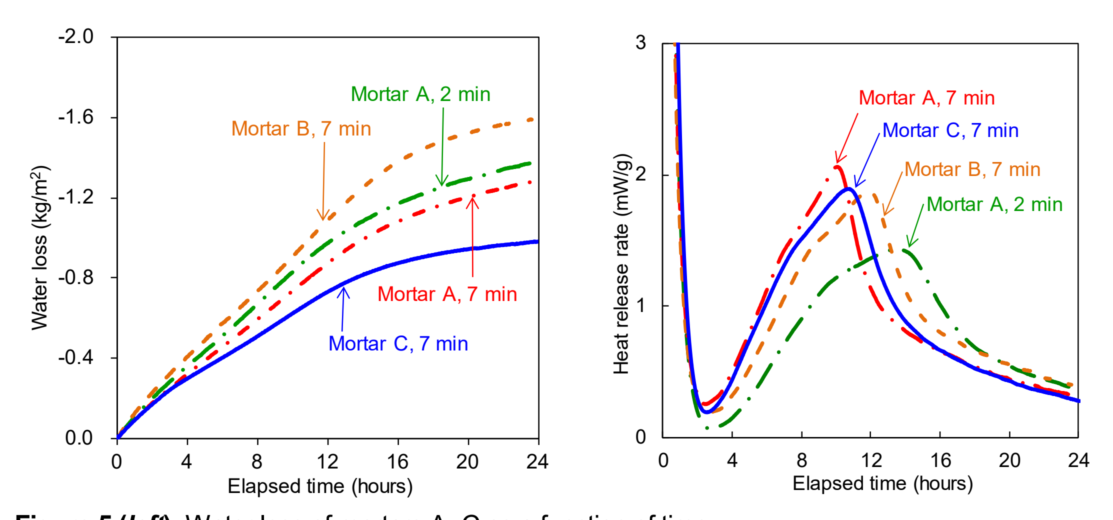


Figure 5 (*left*): Water loss of mortars A–C as a function of time

Figure 6 (*right*): Heat release rate of mortars A–C as a function of time

Figure 4 indicates the difference among uncovered mortars A–C in horizontal deformation. These mortars were mixed for 7 min. By comprising a higher dose of SP (mortar B) and the developed SRA (mortar C), horizontal shrinkage was decreased. The influence of the SRA on reducing drying shrinkage at early stage was more pronounced and the drying shrinkage was reduced to the almost same level as autogenous shrinkage (shrinkage of covered mortar A). Figure 5 shows the water loss

of mortars A–C as a function of time. The water loss of mortar A decreased with extended mixing durations. Compared to mortar A, the water loss of mortar B increased with the high dose of SP and decreased in mortar (with the SRA). Heat release rates of mortars A–C as a function of time are plotted in Fig. 6. With increasing mixing time in mortar A, the start of massive precipitation was advanced and the second peak of the curves increased. These effects of the mixing time became less pronounced in mortar B, however, the heat release curves did not change irrespective of whether the mortar contained the SRA.

4. Discussion

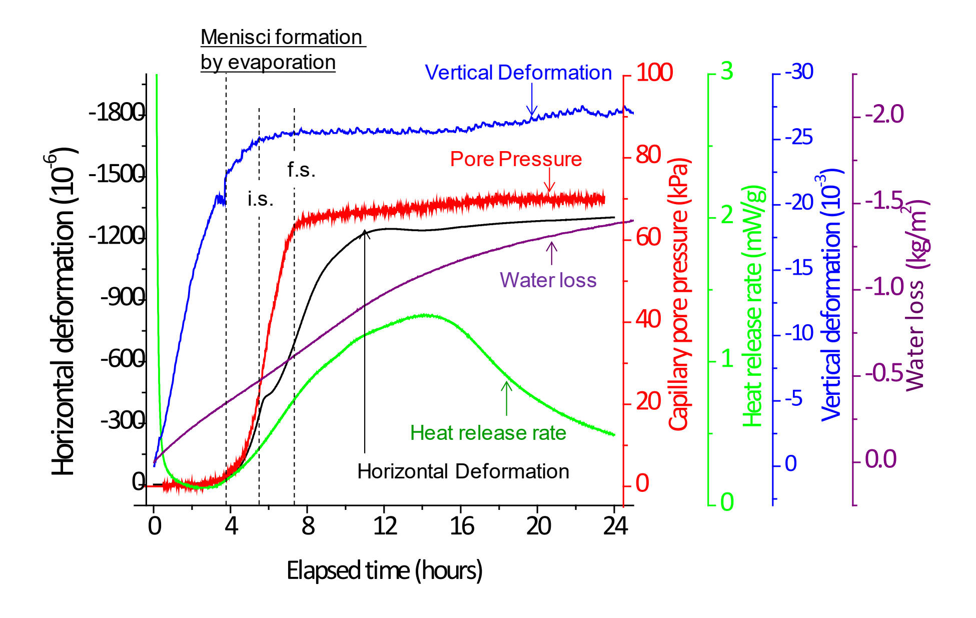
4.1. Deformation under covered conditions

Deformation in covered mortars correponds to autogenous shrinkage and is largely influenced by hydration kinetics. Under covered conditions, capillary pore pressure, which is a driving force of shrinkage, is generated by water consumption due to the precipitation of hydrates (self-deciccation). The capillary pore pressure starts to rise slightly indicating the onset of the structuring process by massive precipitation, corresponding to the beginning of the accelerated period. According to the Gauss-Laplace's equation, the capillary pore pressure is dependent on the radius of menisci and surface tension of solution phase. The authors reported that microstructure was densified in longer mixed mortar [7] because of the hydration acceleration and increase of hydration rate shown in Fig. 6. The structural densification hastens the generation of capillary pore pressure and increases its value (Fig. 3). Therefore, horizontal shrinkage, which represents autogenous shrinkage, increases and its onset commences earlier as the mixing time becomes longer.
Figure 2 shows that vertical shrinkage is generated and increased immediately after the casting of mortar, although evaporated water was prevented from moving out of the mold and capillary pore pressure did not yet occur. This initial vertical movement could be caused by the de-airing of entrapped air. With a rough calculation using the sample geometry, it can be seen that the mortar surface sags about 10 mm/m due to a 0.1% air loss after casting of the mortar.

4.2. Deformation under uncovered conditions

In mortars that were uncovered, deformation is widely accepted to be a result of a superposition of autogenous shrinkage and drying shrinkage. Figure 7 shows vertical and horizontal deformations, capillary pore pressure, heat release rate and water loss as a function of time in uncovered mortar A mixed for 2 min and 7 min.
Both horizontal and vertical shrinkage under uncovered conditions increase significantly in the plastic state and could be largely influenced by physical mechanisms such as fluidity and mobility of water in and out of the pore structure and material [4]. Mechanisms for early-age deformations under uncovered conditions can be considered as follows. Initially, gravity leads to a settlement of the particles immediately after casting the mortar. Entrapped air could escape from the casted mortar and this phenomenon leads to the initial sag of a mortar surface. Water is pushed out of the space between the particles and accumulates on the mortar surface, i.e. formation of water film (thin bleeding water layer) where it evaporates. The mortar surface undergoes shrinkage vertically due to water evaporation. As long as a water supply to the water film continues, less capillary pore pressure is generated because menisci can't be formed at the mortar surface. Therefore, less drying shrinkage occurs in the

first few hours. An increase in the initial vertical movement, which could be caused by air loss and evaporation of bleeding water, slows down 4 h after casting. At this point in time, the available water cannot cover the entire mortar surface area any longer (while less water film remains) and menisci start to form between the solid particles at the mortar surface. As a result, capillary pore pressure is built up in the pore system resulting in drying shrinkage. Autogenous shrinkage increases when mortar changes from a plastic to rigid state. The change in the viscoelastic characteristic, that is, the threshold of storage modulus causes a kink to appear in horizontal shrinkage curves. Both drying shrinkage and autogenous shrinkage increase in a vertical direction as well as a horizontal direction. Figure 8 illustrates the idea of early-age deformations under uncovered conditions. The size of the arrows corresponds to the magnitude of the corresponding shrinkage.



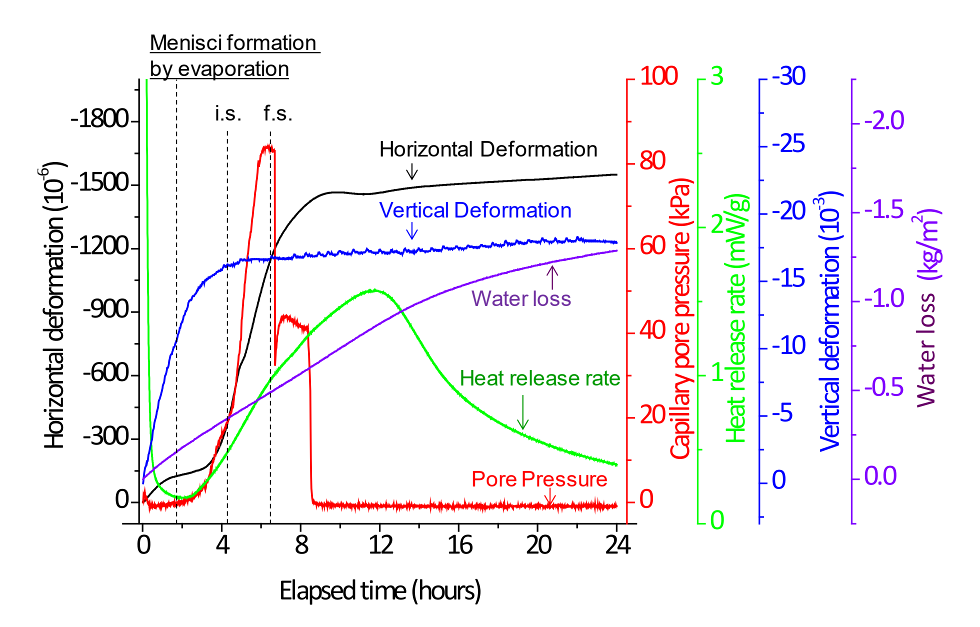


Figure 7: Vertical and horizontal deformations, capillary pore pressure, hydration rate and water loss as a function of time in uncovered mortar A mixed for 2 min (*top*) and 7 min (*bottom*)

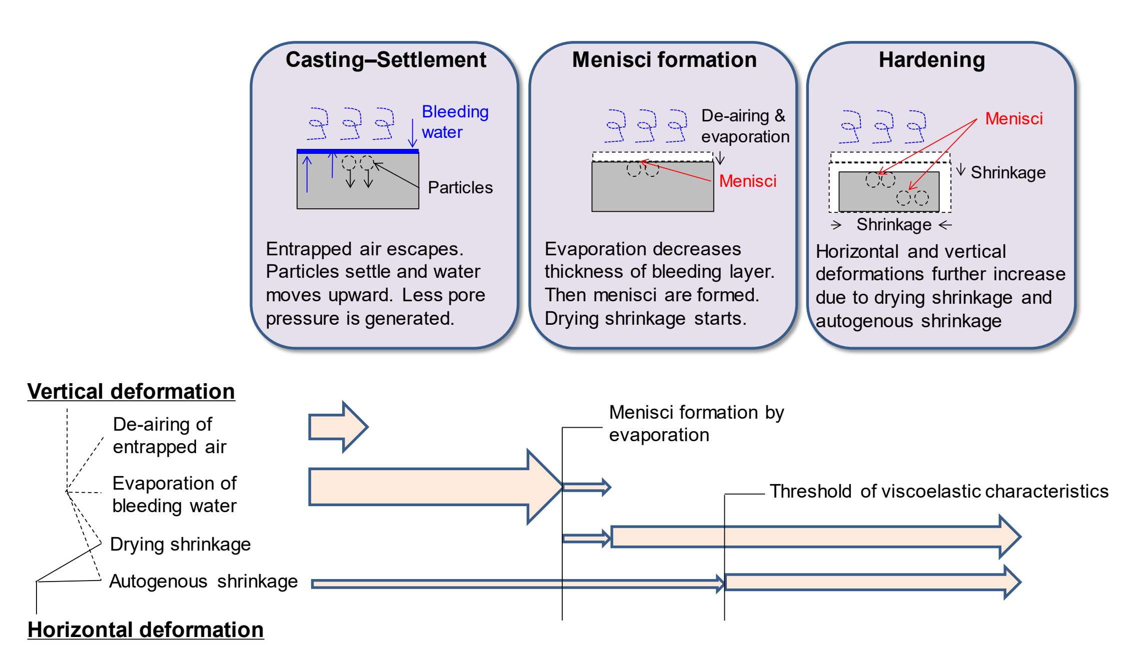


Figure 8: Early-age deformations under uncovered conditions

The formation of the water film is affected by rheological properties of the mortars. The upward movement of water (in the solution phase) could become more pronounced as the mortars have lower viscosity and yield stress. Table 2 shows that longer mixed mortars have higher yield stress and viscosity. In this longer mixed mortar, less settlement occurred and less bleeding water accumulated on the surface. Therefore, capillary pore pressure is built up earlier and increased significantly because menisci are formed readily at the mortar surface. Compared to the mortar mixed for 2 min, vertical shrinkage in the plastic state (occurring from 0 min until the possible menisci formation, which is caused by evaporation of water film and de-airing) decreased and horizontal shrinkage increased in the mortar mixed for 7 min. This result confirms the aforementioned interpretation. The decrease in water loss in the mortar mixed longer (shown in Fig. 6) is provoked by the thin water film.

4.3. Effects on reducing shrinkage

Comparing horizontal deformation under drying conditions in mortars A and B (Fig. 4), shrinkage decreases with the higher dose of SP. This is because an improvement in the fluidity of mortars (Table 2) thickens the water film and increases water evaporation (Fig. 5). The thickened water film retards the onset of menisci formation and decreases drying shrinkage.
Drying shrinkage at early age was significantly prevented by using SRA (Fig. 4). This effect could be explained by the decrease of surface tension or by the formation of SRA layers on mortar surface, or by the cushioning action of SRA, or by these phenomena occurring together. According to a past study, water loss increases and drying shrinkage decreases in mortars containing short-chain alcohol-based SRA are due to the decrease of surface tension [8]. However, Figure 6 shows that the water loss in mortar C decreased compared to the water loss in mortar A. Fatty alcohol-based SRA could form a surfactants coat on the mortar surface and slow down the water evaporation. Nanoscale micelle of SRA could fit into gel pores and/or capillary pores in mortars and absorb the contracting negative pore pressure [9].

5. Conclusions

In this study, the influences of different mixing periods and mix design on the dimensional stability of cement-based mortars at early age were studied. As the mixing time becomes longer, shrinkage at early age increases both under uncovered and covered conditions. The mortars comprising a higher dose of pasticizer exhibites decreasing drying shrinkage. These changes in early-age shrinkage could be explained by accounting for vertical movement in addition to the classical shrinkage mechanisms. As the mobility of water is reduced due to a degradation of fluidity, less water is supplied to the bleeding layer, and therefore, the formation of menisci at the mortar surface becomes more pronounced. As a result, capillary pore pressure is built up earlier and increased significantly – hence drying shrinkage increases.
The developed SRA decreases early-age drying shrinkage drastically. Further research is necessary in order to discuss more precisely the mechanisms of the SRA on reducing early-age shrinkage.

References

[1] Slovik, V. et al.: Simulation of capillary shrinkage cracking in cement–like materials, Cement and Concrete Composites 31 (2009), 461–469

[2] Uno, P.: Plastic shrinkage cracking and evaporation formulas, ACI Material Journal 95 (1998), 365–367

[3] Takahashi, K. et al.: Effects of mixing energy on technological properties and hydration kinetics of grouting mortars, Cement and Concrete Research 41 (2011), 1167–1176

[4] Bier, T. and Rizwan A.: Early shrinkage in self-compacting mortars using secondary raw materials, Proceedings of 9th International High Performance Concrete Symposium (2011), DVD-ROM

[5] Lowke, D. and Schiesl, P.: Effect of mixing energy on fresh properties of SCC, Proceedings of the 4th international RILEM symposium on self-compacting concrete, USA (2005), DVD-ROM

[6] Takahashi, K. and Bier, T.: Mechanisms for the changes in fluidity and hydration kinetics of grouts after mixing, Proceedings of the 7th international RILEM symposium on self-compacting concrete, France (2013), 213–220

[7] Takahashi, K.: Effects of mixing and pumping energy on technological and microstructural properties of cement-based mortars, PhD thesis, Technische Universität Bergakademie Freiberg, (2014)

[8] Tomita, R. et al.: An experimetal study on drying shrinkage and crack of concrete using cement shrinkage reducing agent, Proceedings of the Japan Concrete Institute (1983), 181–184

[9] Fukushima, K. et al.: Behavior of cement paste in dry and wet cycle, Cement Science and Concrete Technology, 64 (2010), 74–81

Corresponding author:

Dr.-Ing. Keisuke Takahashi keisuke.takahashi@ube-ind.co.jp
UBE Industries, Ltd. Construction Material Research and Development Department
Okinoyama 1-6, Kogushi, Ube, Yamaguchi 755-8633, Japan

Weiß, A.; Ludwig, H.-M.

Aufschluss von Betonen und anderen Verbundbaustoffen durch mikrowelleninduziertes Grenzflächenversagen

1 Einleitung

Um das bei Verbundbaustoffen bis heute überwiegend praktizierte Downcycling zu überwinden und um eine nachhaltige Kreislaufführung dieser Materialien zu erreichen, ist es erforderlich, neue Verfahren zu entwickeln, um diese Materialverbünde aufzuschließen und voneinander zu trennen.

Dazu sollen aus mehreren Komponenten bestehende, mittels mineralischer Kleber zusammengefügte Verbundbaustoffe so vorbereitet werden, dass sie bei ihrem Rückbau oder bei der anschließenden Aufbereitung getrennt werden können. Die Verbindungen sollen durch Zugabe mikrowellensensibler Bestandteile modifiziert werden, um sie anschließend durch eine entsprechende Behandlung vor Ort oder in entsprechenden Anlagen trennen zu können. Parallel zu dem Einsatz im Recyclingsektor könnte das zu entwickelnde Verfahren auch bei der Sanierung von Bauwerken genutzt werden.

An der Bauhaus Universität Weimar steht im Mittelpunkt dieses Forschungsprojektes die Trennung von Betonen. Durch die Erzeugung hoher thermischer Spannungen mittels Mikrowellen an den Grenzflächen zwischen Gesteinskörnungen und Zementsteinkann eine Entfestigung von Beton und ein verbesserter Aufschlussgrad erreicht werden. Im Beitrag werden aktuelle Ergebnisse eines laufenden Verbundforschungsprojekts zum Thema Mikrowellentrennung von Verbundbaustoffen vorgestellt.

2 Versuchsdurchführung und Ergebnisse

2.1 Untersuchungen von Verbundbaustoffen mit konstruktiven Aufgaben

Schwerpunkt der bisherigen Untersuchungen war die Auswahl geeigneter Suszeptoren und die Rezepturentwicklung für Betone. In verschiedenen Experimenten wurden Temperaturentwicklungen und die daraus resultierenden Effekte untersucht und somit der notwendige Energieeintrag bestimmt.

Für die Untersuchungen von Verbundsystemen mit Tragfunktion wurden Betonwürfel als Versuchsmuster hergestellt. Die Festlegung der Betonzusammensetzung nach DIN EN 206-1 / DIN 1045-2 [4] erfolgte unter Zuhilfenahme der Stoffraumrechnung und unter Berücksichtigung der in den Vorschriften festgelegten Grenzwerte. Für alle hergestellten Betone kam eine identische Betonrezeptur zum Einsatz. Lediglich die Art des Suszeptors und dessen Konzentration (5 M.-%; 10 M.-%; 15 M.-% bezogen auf den Zementgehalt) wurden variiert. Es wurden Eisen (II,III)_Oxid Magnetit, Siliciumcarbid und die Graphite GK ES 350 F5 und GK SC 20 O (Leitfähigkeitsgraphit) als Suszeptoren eingesetzt. Außerdem wurde zum Vergleich ein Referenzbeton ohne Suszeptor hergestellt. In Tabelle 1 sind die Bezeichnungen der Betone mit unterschiedlich Suszeptorgehalten aufgeführt.

Tab. 1: Bezeichnung der Betone mit unterschiedlichen Suszeptorgehalten

M1	ohne Susz. (Referenzbeton)
M2	5 Ma.-% SiC
M3	10 Ma.-% SiC
M4	15 Ma.-% SiC
M5	5 Ma.-% Fe3O4
M6	10 Ma.-% Fe3O4
M7	15 Ma.-% Fe3O4
M8	5 Ma.-% GK ES 350 F5
M9	10 Ma.-% GK ES 350 F5
M10	15 Ma.-% GK ES 350 F5
M11	5 Ma.-% GK SC 20 O

Es kann festgestellt werden, dass bis zu einer Zugabemenge von 10 % bezogen auf den Bindemittelgehalt im Beton alle untersuchten Suszeptoren unkritisch in Bezug auf die Festigkeit sind. Die Mikrowellenbehandlung der Betonwürfel wurde nach einer Erhärtungsdauer von mindestens 28 Tagen durchgeführt. Die besten Zerkleinerungsergebnisse der untersuchten Betonwürfel nach der Mikrowellenbehandlung liegen schon bei 5 Ma.-% Suszeptor (bezogen auf den Zementgehalt) vor. Leider konnten in Bezug auf den Aufschlussgrad nur wenige zementsteinfreie Partikel erzeugt werden. Eine der möglichen Ursachen kann darin bestehen, dass der Suszeptor dem Bindemittel zugegeben wurde und dort seine Wirkung entfaltete. Bei einer Applikation unmittelbar auf die Oberfläche der Gesteinskörnungen sind deutlichere Effekte zu erwarten.

2.2 Probekörpererwärmung infolge Mikrowellenbehandlung

Für die Untersuchungen zum Temperaturverlauf und anderer Effekte unter Mikrowellenbehandlung wurden Zementleimprismen (4 x 4 x 16 cm; CEM I 42,5 R) mit folgenden Suszeptoren hergestellt:

- 2 / 5 / 10 Ma.-% bez. auf Zementgehalt GK FP 85/90
- 2 / 5 Ma.-% bez. auf Zementgehalt GK SC 20 OS
- 2 / 5 / 10 Ma.-% bez. auf Zementgehalt SiC

Die Versuche wurden mit einer Labormikrowelle mit 1350 W bei 100 % Leistung durchgeführt. Zur Kontrolle wurde gleichzeitig die Leistungsabnahme der Mikrowelle durch Messen der Stromstärke mittels Strommesszange (I = 5,1 .. 6,1 A,) erfasst (Abb.1). Hier konnte lediglich ein kurzzeitiges Abschalten registriert werden, ohne merklichen Einfluss auf die Mikrowellenleistung. Die Probekörper wurden insgesamt 20 min in der Mikrowelle behandelt. Dabei wurden die Temperaturen mittels Pyrometer (mit entsprechendem Emissionswert für Zement = 0,96) zwischen verschiedenen Belastungsintervallen bei 30, 45, 60 sec., 1, 2 …10 min und 12, 14 … 20 min bestimmt. Der Messabstand zum Probekörper betrug ca. 20 cm. Dabei wurden die Laserpunkte des Pyrometers strikt auf den Probekörper ausgerichtet, um mögliche Temperaturmessungen von anderen Oberflächen wie z. B. vom Glasdrehteller oder Garraumkörper auszuschließen. Es wurden sowohl die Maximaltemperatur als auch die mittlere Temperatur auf den beiden zugewandten Oberflächen durch mehrfache Abtastung erfasst

(Abb.2). Abschließend wurde der Gesamtmasseverlust der Prismen durch Einwaage vor und nach der Behandlung (Abb.5) bestimmt.

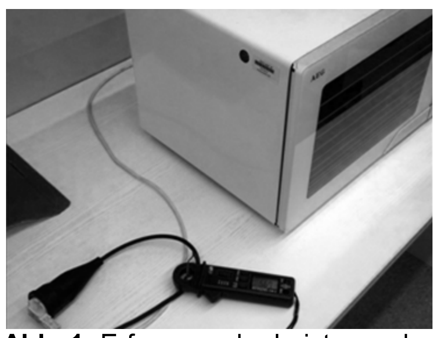


Abb. 1: Erfassung der Leistungsabnahme der Mikrowelle durch Messen der Stromstärke mittels Strommesszange



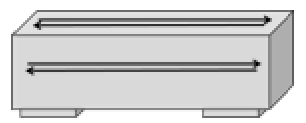


Abb. 2: Temperaturbestimmung mittels Pyrometer auf den beiden zugewandten Oberflächen durch mehrfache Abtastung

Alle Probekörper erwärmten sich auf Temperaturen zwischen 400°C und 500°C.Die Prismen mit 5 Ma.-% und 10 Ma.-% SiC erreichten nach ca. 20 min eine Maximaltemperatur zwischen 830°C und 880°C (Abb. 4). Hier kam es zur Bildung einer Schmelze im Kern der Prismen (Abb.3).





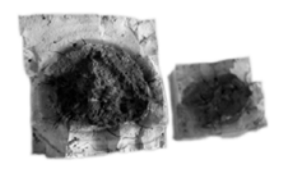


Abb. 3: Zementleimprisma mit 10 Ma.-% SiC nach der Mikrowellenbehandlung mit Reduktionskern im Inneren und vollständig zersetztem Baustoff

Die Art des Suszeptors hat offensichtlich nur einen geringen Einfluss auf die Erwärmung. Die Ursachen hierfür sind noch nicht abschließend geklärt.

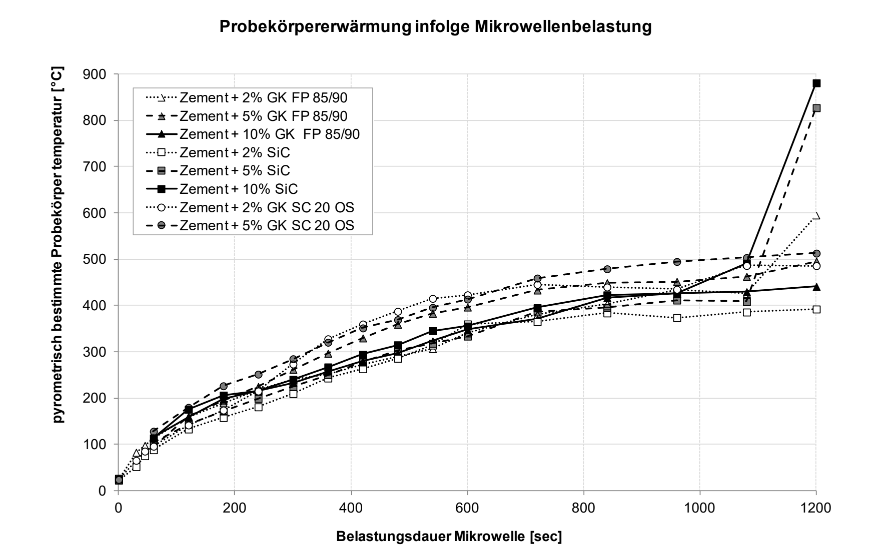


Abb. 4: Probekörpererwärmung (Zementleimprismen) infolge Mikrowellenbehandlung

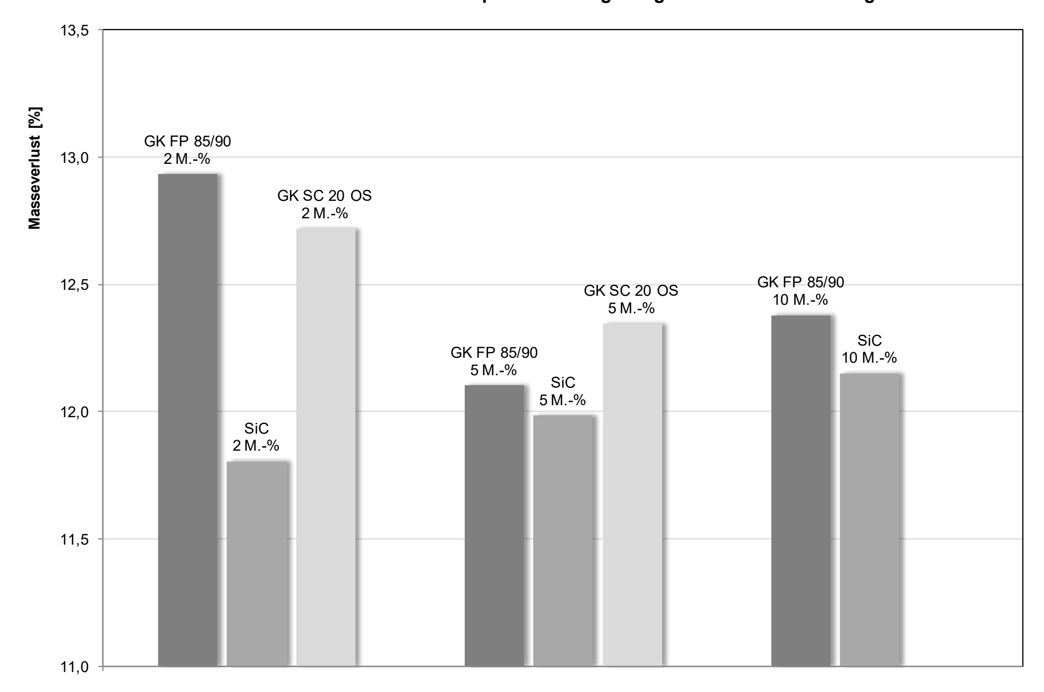


Abb. 5: Masseverlust der Probekörpererwärmung infolge Mikrowellenbehandlung

2.3 Mikrowellenbehandlung als Vorstufe zur mechanischen Zerkleinerung

Lippiatt [1] und Noguchi [2] konnten eine Entfestigung von Beton und einen verbesserten Aufschlussgrad nachweisen, wenn der Beton vor der mechanischen Beanspruchung eine Mikrowellenbehandlung durchlief.

Dieses Prinzip wurde an den insgesamt 11 verschiedenen Betone (siehe Tab. 1) untersucht. Mit und ohne Vorbehandlung in der Mikrowelle wurden die Betone im Backenbrecher zerkleinert und analysiert. Danach wurde ein Teil des gewonnenen Zerkleinerungsgutes in der Bond-Mühle behandelt, um die abrasive Wirkung (Lösung des anhaftenden Zementsteins) zu erhöhen. Die Ergebnisse aus den Siebanalysen, wie die Werte Q3(x), $x3_{50}$, $x3_{80}$, $x3_m$ aus der Partikelgrößenverteilung, die Körnungsziffer und die masse- und volumenbezogenen spezifischen Oberflächen wurden miteinander verglichen (Schema siehe Abb.6).
Leider konnten die Ergebnisse der Untersuchungen von Lippiatt [1] und Noguchi [2] nicht generell bestätigt werden. Beim Referenzbeton M1 sind kaum Unterschiede in der Siebanalyse beim Vergleich mit und ohne Mikrowellenvorbehandlung erkennbar. Lediglich beim Beton M9 mit 10 Ma.-% GK ES 350 F5 als Suszeptor ist eine Änderung der Sieblinie mit und ohne Mikrowellenvorbehandlung und Abrasionsbeanspruchung in der Bond-Mühle erkennbar. Im erhöhten Feinanteil könnte sich gelöster Zementstein angereichert haben. Zur Beurteilung des Anreicherungseffektes dient die Bestimmung des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen stehen noch aus.

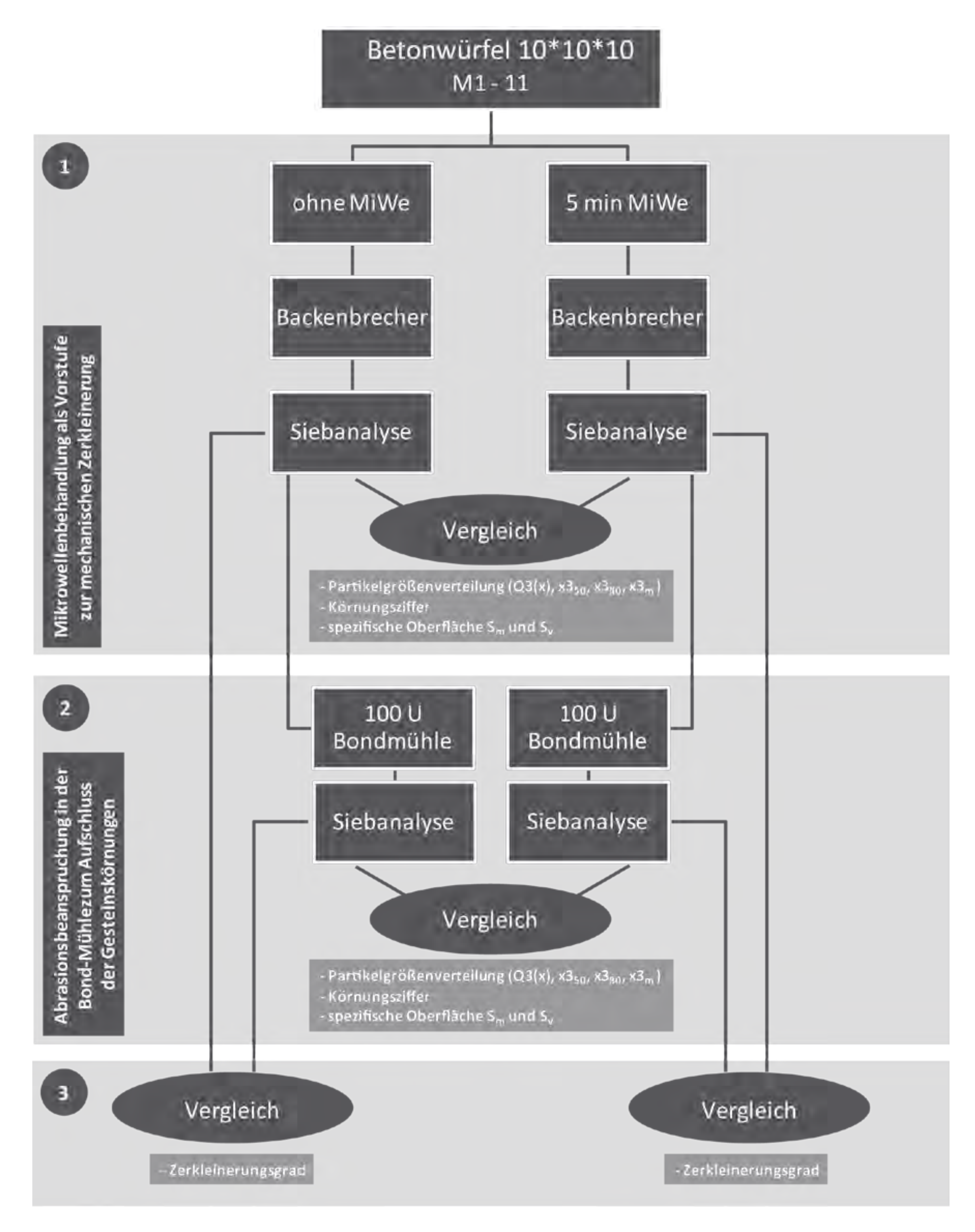


Abb. 6: Schema zu den durchgeführten Untersuchungen an Betonwürfeln mit verschiedenen Suszeptoren in der Mikrowelle als Vorstufe zur mechanischen Zerkleinerung im Backenbrecher und anschließende Abrasionsbeanspruchung in der Bond-Mühle

2.4 Behandlungsversuche unter Variation verschiedener Parameter des Ausgangsmaterials an Altbetonen

Zahlreiche physikalische und chemische Parameter haben Einfluss auf die Mikrowellensensibilität eines Materials. Dabei kommt dem Feuchtegehalt die größte Bedeutung zu. Untersuchungen von Akbarnezhad [3] zu einem Mikrowellen-Dekontaminierungsverfahren haben bereits gezeigt, dass der Wassergehalt im Beton einen dominierenden Einfluss hat.

Der Einfluss des Feuchtegehalts (ohne einen zusätzlichen Suszeptor im Beton) wurde daher anhand 7 verschiedener Altbetone bei der Mikrowellenbehandlung untersucht.
Die untersuchten Altbetone stammen aus einem lokalen Recyclinghof. Die Betone wurden mittels Backenbrecher mit größtmöglicher Spaltweite zerkleinert (Abb. 7).
Um verschiedene Feuchtegehalte einzustellen, wurden Probestücke aller Altbetone unterschiedlich gelagert:

- 24 Stunden im Wasser
- 48 Stunden im Ofen getrocknet
- nur oberflächlich befeuchtet und mit normaler Umgebungsfeuchte 5 min in der Mikrowelle behandelt

Dabei reagierten 3 Altbetone (Altbeton 2, 4 und 6 - siehe auch Abb. 8) selbst nach 24h Wasseraufnahme gar nicht auf die Mikrowellenbehandlung. Bei 4 Altbetonen mit normaler Umgebungsfeuchte und nach 24 h Wasseraufnahme waren deutliche Abplatzungen bzw. Absprengungen erkenn- und hörbar.
Die oberflächliche Befeuchtung vor der Mikrowellenbehandlung führte nur bei 2 Altbetonen (Altbeton 3 und 5) zu Reaktionen. Hier könnte Wasser bei der Befeuchtung in tiefere Poren gelangt sein. Alle Altbetone, die 48 h ofengetrocknet wurden, zeigten keinerlei sicht- und hörbare Reaktionen in der Mikrowelle. Weiterführende Untersuchungen stehen noch aus.

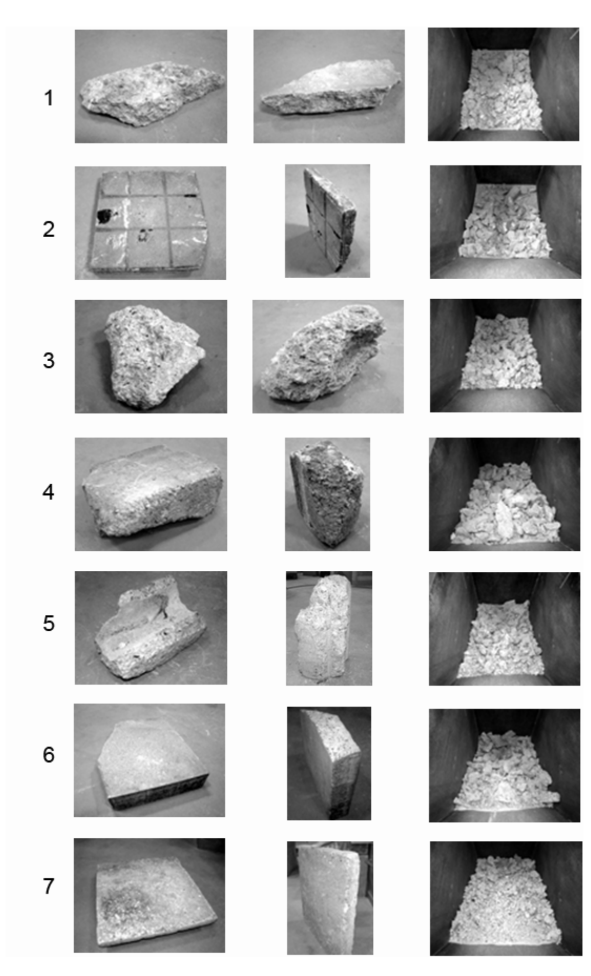


Abb. 7: Altbetonproben; grob zerkleinert im Backenbrecher

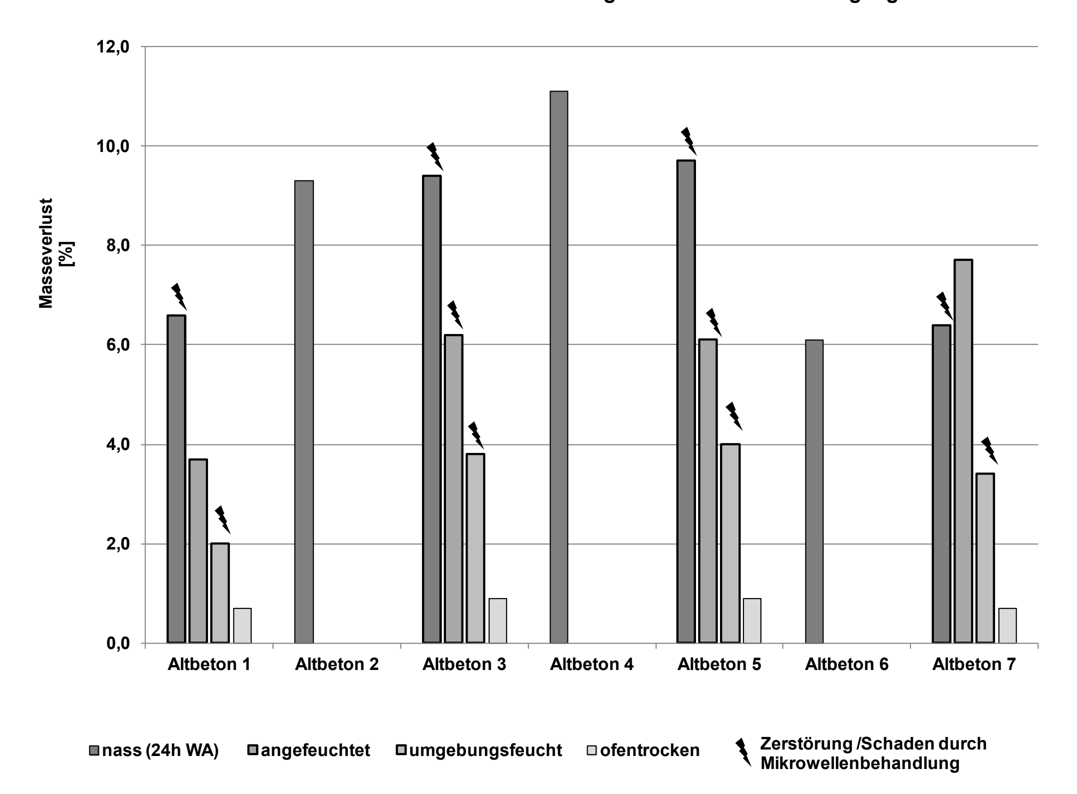


Abb. 8: Masseverlust nach 5 min Mikrowellenbehandlung mit verschiedenen Ausgangsfeuchten

3 Zusammenfassung und Ausblick

Der Aufschluss von Betonen mittels Mikrowellen durch die Erzeugung hoher thermischer Spannungen stellt eine technologische Möglichkeit zur Aufbereitung von Verbundbaustoffen dar. Leider konnten bei allen aufgeführten Untersuchungen in Bezug auf den Aufschlussgrad bisher nur unbefriedigende Ergebnisse erreicht werden. Deshalb werden aktuell an der Bauhaus Universität Weimar Betone untersucht, die mit einer beschichteten Gesteinskörnung hergestellt wurden. Dabei wurden zwei verschiedene Dispersionen aus dem Graphit SC20OS und dem ES350F5 hergestellt und unmittelbar auf der Partikeloberfläche der Gesteinskörnung aufgebracht. Bei dem hier dargestellten vielversprechenden Ansatz sind deutlichere Effekte zu erwarten.

Des Weiteren laufen parallel Untersuchungen bei den Projektpartnern, wie z.B.:

- Untersuchungen an nicht tragenden Verbundsystemen (Schichten) am IAB Weimar
- Entwicklungen zur Mikrowellentechnologie bei der Fa. MUEGGE GmbH und am Fraunhofer ICT Pfinztal
    - Aufbau eines Mikrowellen - Demonstrators mit kontinuierlichem Materialdurchsatz
    - Entwicklung eines mobilen Mikrowellenhandgerätes
    - Umsetzung der erforderlichen Sicherheitsbestimmungen

Dank

Das Forschungsprojekt „Grenzflächen“ wird durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) gefördert. Die am Verbundprojekt beteiligten Partner aus Forschung und Praxis sind auf der Webseite www.r3-grenzflaechen.de aufgeführt.

Literatur

[1] Lippiat, N.: Investigation of fracture porosity as the basis for developing a concrete recycling process using microwave heating. Thesis, Université de Toulouse, Institut National Polytechnique de Toulouse. 2013

[2] NOGUCHI, Takafumi; TSUJINO, Masato; KITAGAKI, Ryoma; NAGAI, Hironori: Completely Recyclable Concrete of Aggregate-recovery Type by Using Microwave Heating Technology; The University of Tokyo, Dept. of Architecture, Tokyo, Japan 113-8656. Shimizu Corporations, Shimizu Institute of Technology, Tokyo, Japan 135-8530

[3] Akbarnezhad, Ali:
Microwave Assisted Production of Aggregates from Demolition Debris
Dissertation 2010, B. Eng, Amirkabir University of Technology

[4] DIN EN 206-1/DIN 1045-2, Stand Juli 2001
Beton - Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität

Autoren:

Dipl. Ing. Adriana Weiß
Bauhaus-Universität Weimar
Coudraystraße 7
99423 Weimar
E-Mail: adriana.weiss@uni-weimar.de

Prof. Dr. Horst-Michael Ludwig
Bauhaus-Universität Weimar
Coudraystr. 11
99423 Weimar
E-Mail: horst-michael.ludwig@uni-weimar.de

Schnell, A, Rübner, K., Ludwig, H.-M.

Herstellung von Leichtgranulaten aus mineralischen Reststoffen für die Anwendung in Leichtbetonen und Mörteln

1. Verwertung mineralischer Bauabfälle und Reststoffe im Baubereich

Vor dem Hintergrund der aktuellen politischen Zielsetzungen und gesellschaftlichen Herausforderungen zu Ressourcenschonung und Kreislaufwirtschaft nimmt das Themenfeld Recycling und Wiederverwertung einen immer größer werdenden Stellenwert ein, gerade auch für Massenbaustoffe und andere mineralische Reststoffe.
Mineralische Bauabfälle stellen in den Industrienationen den größten Abfallstrom dar. Allein in Deutschland fielen im Jahr 2012 mehr als 50 Mio. Tonnen Bauschutt an, der hauptsächlich aus Beton- und Mauerwerkbruch besteht. Außerdem werden jeweils 15 Mio. Tonnen Baustellenabfälle und Straßenaufbruch generiert. Dabei nehmen die Verwertungs- und Recyclingquoten bei den bereits etablierten herkömmlichen Einsatzgebieten für aufbereitete Bauabfälle mit zunehmender Heterogenität des Materials ab. So wurde beispielsweise im Falle des Straßenaufbruchs die höchste Verwertungsquote (98,7 %) erzielt. Die Recyclingquote lag bei 96,1 % und lediglich 0,2 Mio. Tonnen Straßenaufbruch mussten deponiert werden. Der vergleichsweise heterogen zusammengesetzte Bauschutt wird lediglich zu 78,3 % recycelt. Die Materialien werden nahezu ohne Ausnahme im Tiefbau verwendet, beispielsweise zum Wegebau, als Verfüllmaterial oder als Frostschutzschicht. [1, 2]
Ein höherwertiges Recycling erfolgt heute in Deutschland lediglich in Einzelfällen und Pilotprojekten. So können die groben Körnungen des Betonbruchs als rezyklierte Gesteinskörnung im Beton eingesetzt werden. Besonders eingeschränkte Verwertungsmöglichkeiten liegen für Mauerwerkbruch vor, einem Gemisch aus Beton, Ziegel, Mörtel und anderen mineralischen Bestandteilen [3]. Die Ursache hierfür ist neben der heterogenen Zusammensetzung des Materials auch dessen feine Kornverteilung, die durch den bei der mechanischen Aufbereitung zwangsläufig anfallenden Feinkornanteil von 30 bis über 40 Prozent bedingt ist. Ein hoher Feinkornanteil ist für die meisten Anwendungen im Tiefbau hinderlich.
Auch mineralische Reststoffe aus industriellen Produktions- und Recyclingprozessen müssen im Sinne einer nachhaltigen Kreislaufwirtschaft verwertet werden. Hier existieren für einzelne dieser Reststoffe bewährte Einsatzgebiete, insbesondere auch im Bauwesen. So haben sich Steinkohlenflugaschen in den letzten Jahrzehnten vom Reststoff zum begehrten Betonzusatzstoff entwickelt. Ein weiteres Beispiel sind Hüttensande aus der Roheisenherstellung im Hochofen, die seit mehr als 100 Jahren zur Herstellung von Hochofenzementen genutzt werden. Auch Reststoffe, für die es bislang keine geeigneten Verwertungswege gibt, müssen im Sinne eines möglichst vollständigen Recyclings wiederverwertet werden. So fallen bei der Aufbereitung von Rückständen aus der Zerkleinerung von Altfahrzeugen, weißer Ware und Mischschrotten, wie durch das patentierte VW-SiCon-Verfahren [4], sogenannte Shredder-Sande an. Diese wiederum heterogenen Gemische mit Korngrößen unter 5 mm werden bislang als inerter Reststoff im Bergeversatz verfüllt.
Es wird deutlich, dass Defizite in der Verwertung besonders bei heterogenen feinkörnigen Gemischen bestehen. Hier müssen Ansätze gefunden werden, um ein möglichst hochwertiges Recycling zu ermöglichen. Für eine höherwertige Verwertung ist eine möglichst gute Trennung der einzelnen Materialfraktionen ein bewährter Ansatz. Während Metalle mittels Band- und Wirbelstromabscheidern und leichte Fremdbestandteile

über Windsichtung und Dichtesortierung ausgetragen werden können, ist eine Trennung der Materialien Ziegel, Mörtel und Beton derzeit technologisch nur schwer oder gar nicht umsetzbar. Für die Trennung dieser Materialfraktionen gibt es Ansätze zur Entwicklung von neuartigen sensorgestützten Sortierverfahren [5, 6]. Für die feinen Kornfraktionen ist eine Etablierung dieser Verfahren bis dato allerdings nicht technisch möglich.

2. „Aufbaukörnungen“ – Ein Ansatz zur stofflichen Verwertung feinkörniger mineralischer Reststoffe

Eine stoffliche Verwertung von heterogen zusammengesetzten Bauabfällen unter Nutzung ihrer chemisch-mineralogischen Zusammensetzung ohne eine vorherige Trennung in die einzelnen Materialfraktionen stellt der Prozess „Aufbaukörnungen“ dar, der schematisch in Abbildung 1 dargestellt ist. Nach der mechanischen Aufbereitung des Ausgangsmaterials Mauerwerkbruch wird das hergestellte Rohmehl mit einem Blähmittel (Siliciumcarbid; SiC) dotiert und granuliert, sowie anschließend im Drehrohrofen stabilisiert und gleichzeitig porosiert. Die Porosität und damit die Rohdichte sind über die Zugabemenge des Blähmittels steuerbar. Ergebnisse zur Herstellung von Leichtgranulaten aus Mauerwerkbruch in einem thermischen Prozess ähnlich der Blähtonherstellung wurden bereits zur ibausil 2012 veröffentlicht [7].

Ausgangsmaterial	Vorbehandlung	Mahlung	Formgebung Homogenisierung	Stabilisierung	**Produkt**
	Brecher, Siebmaschine	Kugelmühle	Intensivmischer	Drehrohrofen	

Abb.1: Schema zum mechanisch/thermischen Prozess „Aufbaukörnungen“

3. Leichtgranulate aus mineralischen Reststoffen in Leichtbetonen und Mörteln

Im Wesentlichen sind für die im Prozess „Aufbaukörnungen“ hergestellten Leichtgranulate Anwendungen als leichte Gesteinskörnungen in Betonen und Mörteln, als lose Schüttung zur Wärme- bzw. Schallisolierung sowie im Garten- und Landschaftsbau denkbar.
Für den Einsatz im Beton und Mörtel sind die technischen Anforderungen an das Produkt vergleichsweise hoch. Die Eignung der Aufbaukörnungen aus Mauerwerkbruch als leichte Gesteinskörnung im Beton konnte im Rahmen eines vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Forschungsprojekts [8] in Zusammenarbeit mit Partnern aus Forschung und Industrie nachgewiesen werden [9]. Die Leichtgranulate erfüllen die physikalischen, chemischen und umwelttechnischen Anforderungen. Ihre Kornfestigkeit, Rohdichte, Wasseraufnahme und Porosität erreichen gleiche Werte wie handelsübliche leichte Gesteinskörnungen. Ebenso sind die Festbetoneigenschaften der mit den neu entwickelten Aufbaukörnungen hergestellten Leichtbetone, wie Festigkeit, Elastizitätsmodul, Schwindverhalten, Carbonatisierung, Wassereindringtiefe und Frost-Widerstand, mit denen herkömmlicher Leichtbetone vergleichbar [9, 10]. Auch unter Praxisbedingungen wurden mit Aufbaukörnungen der Korngruppen 2/4 und 4/8 mm in einem Betonwerk Leichtbetonelemente hergestellt und

ähnlich positive Ergebnisse erzielt.
In einem aktuellen vertiefenden Forschungsprojekt wird die Eignung thermisch geblähter Leichtgranulate für verschiedene konkrete Einsatzgebiete untersucht. Eines davon ist der Bereich Restauriermörtel und Steinersatzmassen. Hierfür werden gezielt speziell konfektionierte Leichtgranulate mit Korngrößen < 2 mm hergestellt bzw. die ohnehin beim Brennprozess anfallenden feinen Körnungen eingesetzt. Ebenso sollen die Aufbaukörnungen in Sonderbetonen zur Herstellung von Leichtbetonelementen verwendet werden.

4. Eignung von Mauerwerkbruch und Shredder-Sanden als Ausgangsstoffe

4.1. Eignung aus Sicht der chemischen und baustofflichen Zusammensetzung

Für die durchgeführten Untersuchungen diente neben unterschiedlich zusammengesetztem Mauerwerkbruch von verschiedenen Baustoffrecyclingunternehmen auch Betonbruch als Ausgangsmaterial. Ebenso wurde die zuvor durch Laugung von Metallen „befreite" mineralische Fraktion eines Shredder-Sandes die Untersuchungen einbezogen. Dieser Reststoff fällt als mineralischer Rückstand innerhalb eines neuartigen Prozesses zur Wertstoffrückgewinnung an, bei dem aus dem Shredder-Sand < 1 mm kaskadisch organische, mineralische und metallhaltige Bestandteile ausgeschleust werden [11, 12].
Für die Herstellung von Leichtgranulaten in dem beschriebenen mehrstufigen Prozess sind von den Ausgangsstoffen physikalische und chemische Voraussetzungen zu erfüllen. Die ursprüngliche Korngrößenverteilung spielt dabei nur eine untergeordnete Rolle, da das Material ohnehin auf Korngrößen von < 100 µm aufgemahlen wird. Allerdings verringern bereits fein verteilt vorliegende Ausgangsstoffe den Mahlaufwand im Prozess. Alle untersuchten Materialien mit einem Größtkorn unter 100 µm waren im Intensivmischer unter Zugabe von Wasser und ohne zusätzliche Bindemittel zu geeigneten Grüngranulaten verarbeitbar [7].
Im anschließenden thermischen Prozess muss das Material blähfähig sein. Die erste Voraussetzung hierfür ist das Erreichen einer ausreichenden Viskosität im angewandten Temperaturbereich. Die gleichzeitige Bildung von Gasen bei diesen Temperaturen ist die zweite Voraussetzung. Bei Mauerwerkbruch und Shredder-Sand wird die zweite Bedingung nicht von vornherein erfüllt. Die Zugabe eines sogenannten Bläh- oder Porosierungsmittels (SiC), das im Prozess gleichzeitig Gase freisetzt, ist notwendig. Es wurden jedem Material direkt bei der Granulierung 1 bis 3 Ma.-% SiC als Blähmittel zugegeben.
Alle Ausgangsstoffe wurden nach der Mahlung mittels ICP-OES nach Totalaufschluss im Mikrowellensystem untersucht. Die eigentliche Beurteilung der Blähfähigkeit erfolgte nach Übertragung der Ergebnisse in das Dreistoffsystem Al_2O_3-SiO_2-Flussmittel, das üblicherweise zur Einschätzung der Blähfähigkeit von Tonrohstoffen herangezogen wird [13]. Das Flussmittel ist hierbei die Summe der Oxide CaO, MgO, Fe_2O_3, Na_2O und K_2O. Ergeben sich chemische Zusammensetzungen innerhalb oder nahe den von Riley [14], Wilson [15] und White [16] definierten Bereiche, kann damit gerechnet werden, dass sich diese Materialien in einem thermischen Prozess ähnlich der Blähtonherstellung porosieren lassen. Abbildung 2 zeigt die chemische Zusammensetzung von Blähtonen, Mauerwerkbruch und der mineralischen Fraktion von Shredder-Sand im Dreistoffsystem. Es wird deutlich, dass die untersuchten Materialien nahe oder direkt in den von Riley, Wilson und White angegebenen Bereichen liegen und somit die prinzipielle Eignung aus chemischer Sicht gegeben ist. Im Falle von Mauerwerkbruch wurde diese Eignung bereits durch Blähversuche im Labordrehrohrofen bestätigt [7]. In ähnli-

chen Testreihen mit der mineralischen Fraktion eines Shredder-Sandes konnte auch seine Eignung als Ausgangsstoff für den Prozess „Aufbaukörnungen“ bestätigt werden [12].

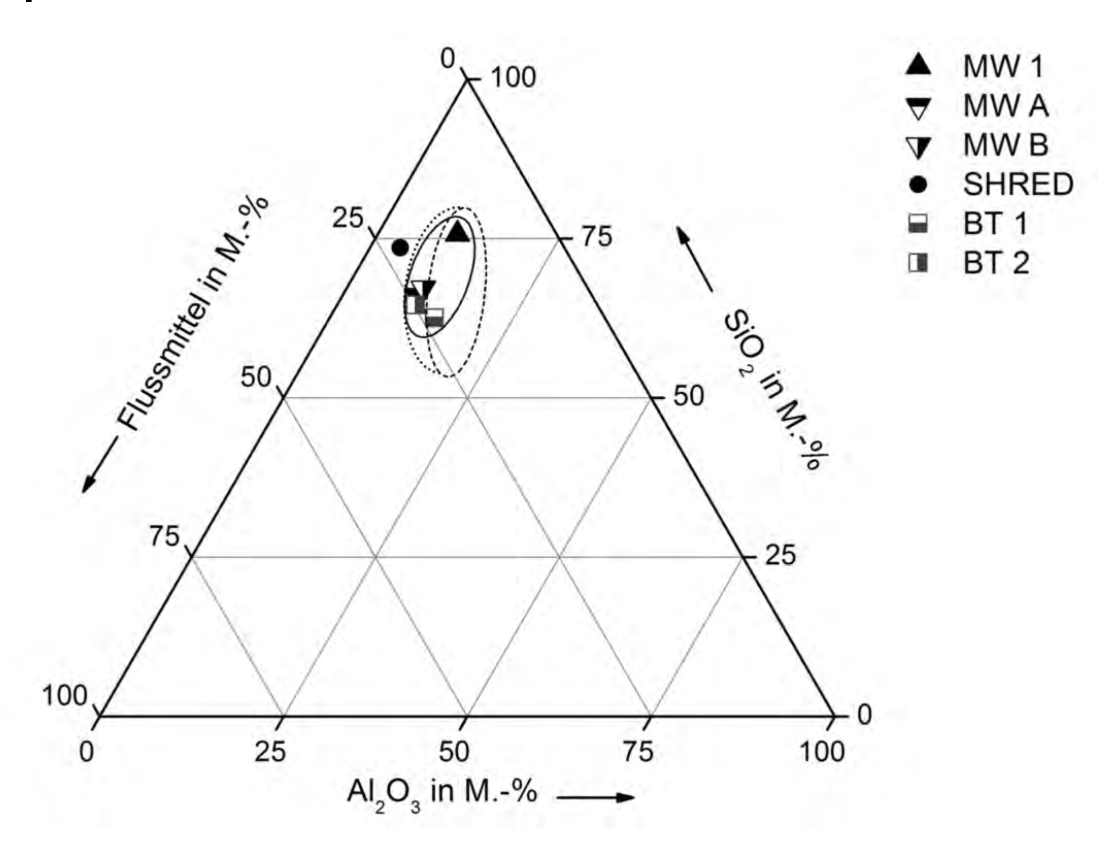


Abb.2: Chemische Zusammensetzungen von, Mauerwerkbruch (MW), Shredder-Sand (SHRED) und Blähton (BT) im Dreistoffsystem Al_2O_3-SiO_2-Flussmittel mit den Bereichen für blähfähige Tonrohstoffe nach Riley [14] (gestrichelte Linie), Wilson [15] (durchgängige Linie) und Erweiterung durch White [16] (gepunktete Linie)

Für Mauerwerkbruch lassen sich außerdem bereits aus der stofflichen Zusammensetzung und hierbei insbesondere aus dem Ziegelgehalt des Materials, Schlussfolgerungen auf die Eignung aus Ausgangsstoff ziehen. In Abhängigkeit von Herkunft und Körnung des Mauerwerkbruchs variieren die Ziegelanteile in der Praxis zwischen etwa 25 und 70 Masseprozent. Diese Materialien waren durchgängig für die Herstellung von Aufbaukörnungen geeignet [7]. Um Extremwerte auszuloten, wurden in die Untersuchungen auch Betonbruch (ziegelfrei) und nahezu reine Ziegelabfälle mit Ziegelanteilen von > 90 Masseprozent einbezogen. Die Beurteilung der Eignung erfolgte direkt in Brennversuchen im Labordrehrohrofen. Der Brennvorgang fand bei allen Proben bei 1180 °C statt. Dabei wurden die besten Ergebnisse, d.h. die geringsten Rohdichten (600 bis 800 kg/m³) bei konstanter Brenntemperatur und identischem Blähmittelgehalt, bei den Materialien mit mittleren Ziegelgehalten erreicht. Dies sind genau die Stoffgemische, bei denen derzeit in der Praxis die größten Verwertungsdefizite auftreten. Gleichzeitig wurde festgestellt, dass reiner Ziegelbruch ohne Anteile an Beton und Mörtel für diesen Prozess am wenigsten geeignet ist und hier lediglich Rohdichten von mehr als 1600 kg/m³ erzielt werden (Abbildung 3).

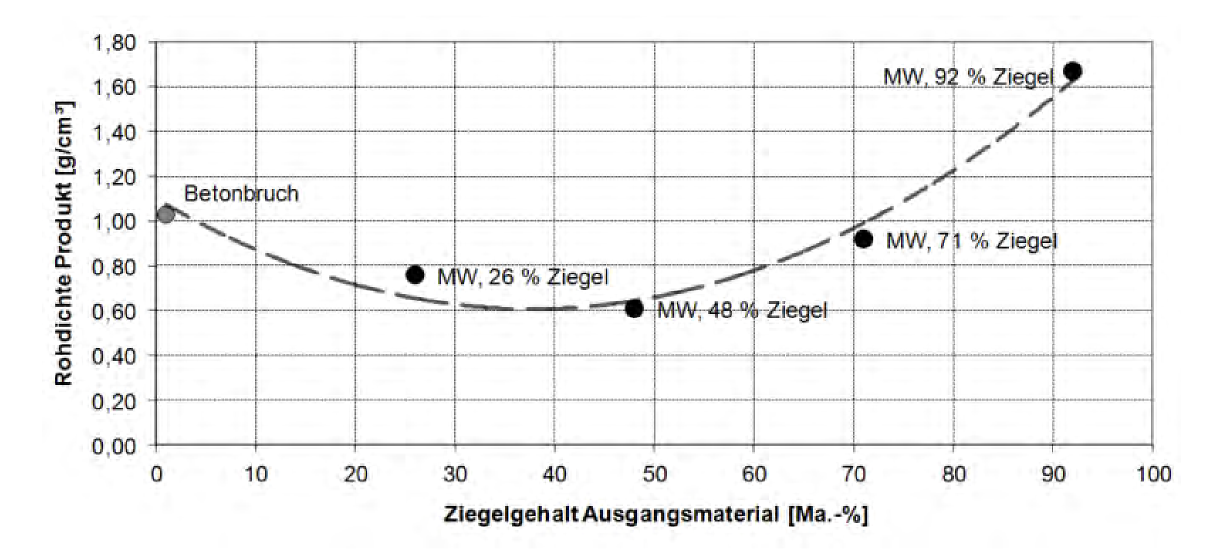


Abb.3: Rohdichte der Endprodukte nach dem Brennprozess im Labordrehrohrofen bei 1180 °C bei 5 verschiedenen Ziegelgehalten (Ziegelgehalt bestimmt mittels Sortieranalyse), SiC-Gehalt jeweils 3 Ma.-%

4.2. Umweltverträglichkeit der Ausgangsstoffe als Kriterium zur Eignung

Um die Umweltauswirkungen der aus Mauerwerkbruch bzw. der mineralischen Fraktion des Shredder-Sandes hergestellten RC-Leichtgranulate zu bewerten, wurden entsprechend der DIBt-Zulassungsgrundsätze für die Bewertung der Auswirkungen von Bauprodukten auf Boden und Grundwasser [17] in einem ersten Schritt die Gehalte an möglicherweise während des Aufbereitungsprozesses angereicherten Schwermetallen, Sulfaten und Chloriden in den Ausgangsstoffen untersucht. Dementsprechend wurden in den Feststoffen die Schwermetall- und Arsengehalte nach einem Königswasseraufschluss [20] bestimmt. Zusätzlich erfolgte die Analyse von Schwermetall-, Arsen- und Salzgehalten sowie von Leitfähigkeit und pH-Wert in wässrigen Eluaten aus Schüttelversuchen mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 10 l/kg [21].
Die untersuchten Gehalte und Parameter sind in Abbildung 4 für verschiedene Mauerwerkbrüche und die mineralische Fraktion des Shredder-Sandes als prozentuale Anteile vom jeweiligen Grenzwert dargestellt. Zur Bewertung dienten die derzeit zu verwendenden Grenzwerte für den Abfalleinsatz in Produkten der Eckpunkte (EP) der LAGA M 20, August 2004 für den Feststoff und die Zuordnungswerte Z 2 für RC-Baustoffe der LAGA M 20 für das Eluat [17, 18, 19]. Es wird deutlich, dass alle Parameter für die Mauerwerkbrüche und auch den aus einem Metallrecylingprozess stammenden Shredder-Sand unterhalb der Grenzwerte liegen und damit die Anforderungen an die Umweltverträglichkeit erfüllen. Nur der pH-Wert des Shredder-Sands ist zu niedrig, er kann aber durch Anpassungen im Recyclingprozess in den notwendigen Bereich gebracht werden [12].

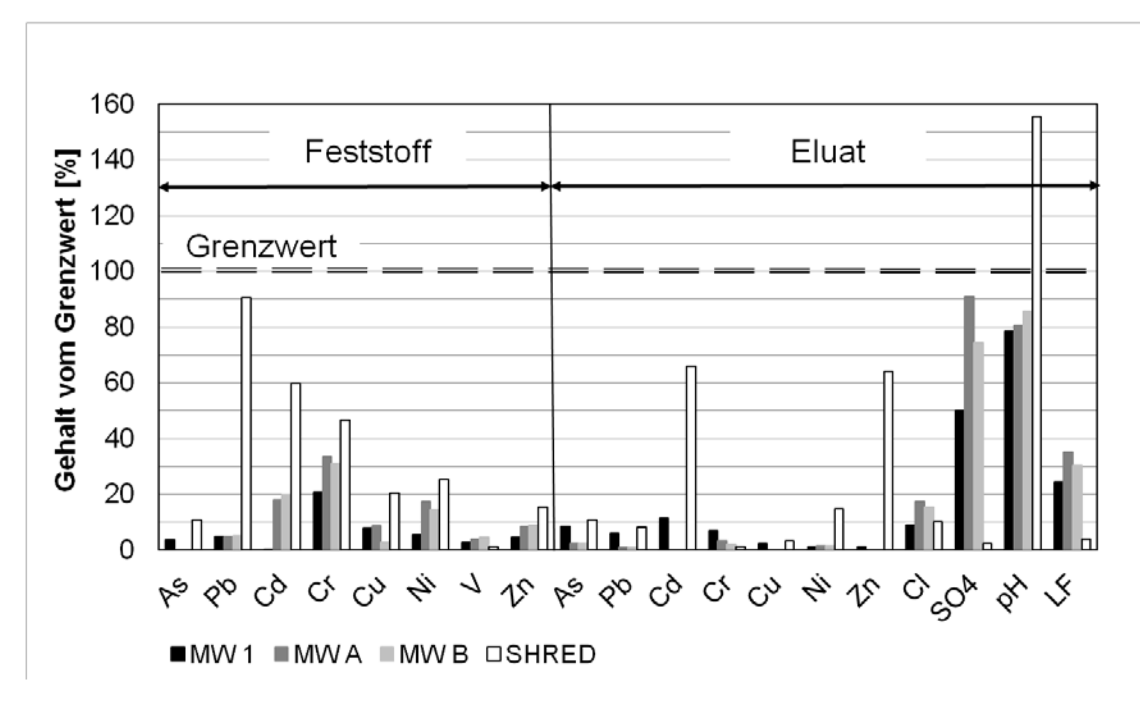


Abb.4: Prozentualer Gehalt an umweltrelevanten Bestandteilen und Parametern im Feststoff und Eluat in verschiedenen Mauerwerkbrüchen und im Shredder-Sand bezogen auf den jeweiligen Grenzwert [17, 18, 19]. (Analyse des Feststoffs nach Königswasseraufschluss und des wässrigen Eluats aus dem Schütteltest mit Wasser/Feststoff-Verhältnis 10 l/kg)

5. Zusammenfassung und Ausblick

Bei mineralischen Bauabfällen und industriellen Reststoffen sind mit zunehmender Heterogenität und Feinheit der Materialien auch die größten Verwertungsdefizite zu verzeichnen. Mangels geeigneter Trenn- und Sortierverfahren stellt eine stoffliche Verwertung im Prozess „Aufbaukörnungen“ insbesondere für die feinen Fraktionen eine Alternative dar.
Die Eignung von Mauerwerkbruch mit unterschiedlichen Zusammensetzungen für die Herstellung von Aufbaukörnungen wurde nachgewiesen. Testreihen im Labor und unter Praxisbedingungen in einem Betonwerk zeigen, dass die Eigenschaften von Leichtbetonen mit Aufbaukörnungen als leichte Gesteinskörnung mit denen herkömmlicher Leichtbetone hervorragend vergleichbar sind.
Im Rahmen eines aktuellen Forschungsprojekts werden die Eignungsuntersuchungen von thermisch porosierten Leichtgranulaten für den Einsatz in Leichtbetonen und -mörteln vertieft. Unter Einsatz der Leichtgranulate sollen Sonderbetone zur Herstellung von Leichtbetonelementen konzipiert werden. In Restauriermörteln und Steinersatzmassen für die Denkmalpflege sollen hingegen insbesondere die feinkörnigen Leichtgranulate mit Korngrößen < 2 mm eingesetzt. werden.
Aus Sicht der baustofflichen Zusammensetzung eignet sich Mauerwerkbruch mit mittleren Ziegelgehalten zwischen 25 und 70 Prozent besonders gut als Ausgangsstoff. Die weiteren Untersuchen werden daher auf Mauerwerkbruch mittleren Ziegelgehalts eingeschränkt, der unter Praxisbedingungen ohnehin einen Großteil der anfallenden Materialien ausmacht und große Defizite bei der Verwertung aufweist.
Die positiven Ergebnisse der Brennversuche mit Shredder-Sand belegen, dass sich auch andere mineralische Reststoffe als Ausgangsstoff für Aufbaukörnungen eignen

und zukünftig in die Untersuchungen einbezogen werden sollten. Vor dem Hintergrund der aktuellen Forschungen zur Wertstoff- und insbesondere der Metallrückgewinnung aus verschiedenen Reststoffen ist mit einem zunehmenden Anfall von fein verteilten, mineralischen Fraktionen zu rechnen, für die bislang keine geeigneten Verwertungswege existieren.
Mauerwerkbruch erfüllt alle Anforderungen an die Umweltverträglichkeit [17] ohne Einschränkungen. Der untersuchte Shredder-Sand weist neben einem zu geringen, aber im Prozess beeinflussbaren pH-Wert etwas höhere Schwermetallgehalte auf als Mauerwerkbruch, erfüllt aber ebenfalls die Umweltkriterien.

Literatur

[1] *Mineralische Bauabfälle Monitoring 2012. Bericht zum Aufkommen und zum Verbleib mineralischer Bauabfälle im Jahr 2012,* Hrsg.: Bundesverband Baustoffe – Steine und Erden e.V., Berlin, 2015

[2] *Abfallentsorgungsbericht 2010*, Statistisches Bundesamt, Wiesbaden, 2012

[3] Müller, A., Schnell, A., Rübner, K.: *Aufbaukörnungen aus Mauerwerkbruch,* Chemie Ingenieur Technik 2012, 84, No. 10

[4] Volkswagen AG: *Anlage und Verfahren zur Aufbereitung von Shredder-Rückständen*, Veröffentlichungsnr: PCT/EP01/10460, 2002

[5] Anding, K.; Kuritcyn, P.; Linß, E.; Latyev, S. M.: *Significant Characteristics in VIS- and IR-Spectrum of Construction and Demolition Waste for High-Precision Supervised Classification,* Vortrag, 2nd International Conference on Optical Characterization of Materials (OCM 2015), Karlsruhe 18-19.3. 2015

[6] Linß, E., Ludwig, H.-M., Landmann, M., Karrasch, A., Kaiser, F.: *Sensor-based Sorting of Mineral Construction and Demolition Wastes by Near-Infrared,* Posterbeitrag, 2nd International Conference on Optical Characterization of Materials (OCM 2015), Karlsruhe 18-19.3. 2015

[7] Schnell, A., Müller, A., Ludwig, H.-M.: *Heterogener Mauerwerkbruch als Rohstoffbasis zur Herstellung von leichten Gesteinskörnungen,* Tagungsband der 18. Internationalen Baustofftagung ibausil, F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität Weimar, Band 2, S. 1098-1106

[8] Schnell, A.; Müller, A.; Rübner, K.: *Entwicklung von Leichtgranulaten aus Mauerwerkbruch für die Betonherstellung,* in: Innovative Technologien für Ressourceneffizienz in rohstoffintensiven Produktionsprozessen Ergebnisse der Fördermaßnahme r hoch 2, Hrsg.: Jörg Woidasky, Katrin Ostertag, Christian Stier; Fraunhofer ICT, Pfinztal; Fraunhofer ISI, Karlsruhe; Fraunhofer Verlag, 2013, S. 300-316

[9] Rübner, K., Schnell, a., Haamkens, F., Jakubcová, P., Müller, A.: *Leichtbeton aus Aufbaukörnungen,* Chemie Ingenieur Technik 2012, 84, No. 10

[10] Rübner, K., Schnell, A., Haamkens, F., Jakubcová, P., Müller A.: *Leichte Gesteinskörnungen aus Mauerwerkbruch für die Betonherstellung,* Tagungsband der 18. Internationalen Baustofftagung ibausil, F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität Weimar, Band 2, S. 1058-1065

[11] Duwe, Ch.; Schnell, A.; Rübner, K.: *Recycling-Baustoffe aus Shredder-Sanden*, Bauhaus-Universität Weimar, Fachtagung Recycling R`13, 19.-20.09. 2013

[12] Duwe, C., Schnell, A., Rübner, K.: *Ein vielversprechender Ansatz*, Recycling Magazin, 69. Jahrgang, Heft 07/2014, S. 36-38

[13] Schellmann, W.; Fastabend, H.: *Laboratoriumsuntersuchungen zur Beurteilung von Blähtonen,* Ziegelindustrie 25 (1972), S. 79-86

[14] Riley, C.: *Relation of Chemical Properties to the Bloating of Clays*, Journal of the American Ceramic Society 34 (1951), 4, pp 121-128

[15] Wilson, H.: *Lightweight Aggregates for the Construction Industry,* Journal of the Canadian Ceramic Society 22 (1953), pp 44-48

[16] WHITE, W. A.*: Lightweight aggregate from Illinois shales,* In: Illinois State Geological Survey Circ. Ausgabe 290, 1960

[17] Deutsches Institut für Bautechnik (DIBt): *Grundsätze zur Bewertung der Auswirkungen von Bauprodukten auf Boden und Grundwasser*, Teile I und III, Mai 2009 und Teil II, Berlin, September 2011

[18] LAGA-Mitteilung M 20, *Eckpunkte (EP) der LAGA für eine „Verordnung über die Verwertung von mineralischen Abfällen in technischen Bauwerken“,* Länderarbeitsgemeinschaft Abfall, August 2004

[19] LAGA-Mitteilung M 20, *Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Abfällen – Technische Regeln,* Länderarbeitsgemeinschaft Abfall, November 1997

[20] DIN EN 13657, *Charakterisierung von Abfällen - Aufschluss zur anschließenden Bestimmung des in Königswasser löslichen Anteils an Elementen in Abfällen*, Beuth-Verlag, Berlin, 2003

[21] DIN EN 12457-4, *Charakterisierung von Abfällen – Auslaugung - Teil 4: Einstufiges Schüttelverfahren mit einem Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis von 10 l/kg*, Beuth-Verlag, Berlin, 2003

Autoren:

Alexander Schnell
Bauhaus-Universität Weimar
Coudraystr. 7
99423 Weimar
alexander.schnell@uni-weimar.de

Dr. Katrin Rübner
BAM Bundesanstalt für
Materialforschung und -prüfung
Unter den Eichen 87
12205 Berlin
katrin.ruebner@bam.de

Prof. Dr. Horst-Michael Ludwig
Bauhaus-Universität Weimar
Coudraystr. 11
99423 Weimar
horst-michael.ludwig@uni-weimar.de

S. Seifert, V. Thome, T. Neumann, S. Rasch, S. Dittrich und A.-L. Höhn

Echtes Recycling von Altbeton – Rückgewinnung von Rohstoffen für die Zement- und Betonindustrie

Einleitung

Echtes Recycling bedeutet, dass ein End-of-Life Verbundmaterial bzw. Werkstoff zu 100 % wieder in das gleiche Verbundmaterial oder zumindest in die Rohstoffe zur Herstellung von einem gleichwertigen Verbundmaterial überführt werden kann. Dieses echte Recycling von Materialien und Werkstoffen ist eines der zentralen Themen in der heutigen Zeit und wird zukünftig immer mehr in den Vordergrund rücken. Auch in der Bauindustrie nimmt die Bedeutung dieser Thematik immer weiter zu, da auch hier die Rohstoffe immer knapper werden und nachhaltige Baustoffe gefordert werden [1]. Diese zunehmende Knappheit an primären Ressourcen führt zu einem wachsenden Interesse an Verfahren zur Gewinnung von Sekundärrohstoffen aus Abfallstoffen. Ein besonderer Bedarf besteht hierbei an Lösungen, welche die selektive Trennung von verschiedenen Abfallstoffen ermöglichen, um diese einer Wiederverwertung in neuen Baustoffen zuzuführen.
Beton ist weltweit mengenmäßig nach Wasser das meistbenutzte Material der Erde. Allein in Deutschland wurden im Jahr 2013 ca. 45,6 Mio. m^3 Transportbeton produziert [2]. Folglich sind die jährlich anfallenden Mengen an Altbeton sehr groß. 2010 fielen z.B. allein in Deutschland 53,1 Mio. Tonnen Altbeton an [3]. Bei diesen Mengen gewinnt die Wiederverwertung des Altbetons aus politischer und ökologischer Sicht immer mehr an Bedeutung. Die bisher eingesetzten Techniken zur Aufbereitung von Altbeton können nicht als echtes Recycling angesehen werden. Durch das übliche Brechen des Altbetons entsteht ein Altbeton-Schotter, wovon nur ein kleiner Teil als sekundäre Gesteinskörnung bei der Herstellung von neuem Frischbeton genutzt wird [4]. Zuletzt wurden in Deutschland 800.000 Tonnen pro Jahr recycelter Gesteinskörnung eingesetzt. Durch die gängige Kombination von recycelter und natürlicher Gesteinskörnung ergibt sich daraus eine jährliche Menge von 1,2 Mio. m^3 Recyclingbeton.

Der Einsatz dieser sekundären Gesteinskörnungen führt aber bei ihrer Verwendung im Frischbeton zu einer Reihe bekannter Probleme. Aus diesem Grund erfolgt somit der Wiedereinsatz von Altbeton in der Frischbetonherstellung nur bedingt. Daher wird der gebrochene Altbeton meist als Schüttung im Straßenbau oder als Füllmaterial im Bergbau verwertet. Für ein echtes Recycling des Altbetons muss die Gesteinskörnung möglichst vollständig und unbeschädigt vom Zementstein befreit werden.

Diesen Ansatz verfolgt die Technologie der elektrodynamischen Fragmentierung. Dadurch ist es möglich, einzelne Komponenten von Verbundmaterialien wie Altbeton nach der Fragmentierung sortenrein abzutrennen. Somit entstehen neue Ansatzmöglichkeiten für das Recycling von Altbeton.

Prinzip der Elektrodynamischen Fragmentierung

Bei der elektrodynamischen Fragmentierung werden ultrakurze Hochspannungsimpulse (Pulsdauer unterhalb von 500 ns) auf ein unter Wasser gelagertes Verbundmaterial abgegeben. Die Impulse durchlaufen den Festkörper entlang von Korn- bzw. Phasengrenzen, was zur sortenreinen Auftrennung des Verbundes führt (Abb. 1). Dieses Prinzip und die grundlegenden physikalischen Hintergründe für diese Technologie wurden

bereits in verschiedenen Veröffentlichungen [5, 6] beschrieben und sollen deshalb an dieser Stelle nicht weiter ausgeführt werden.

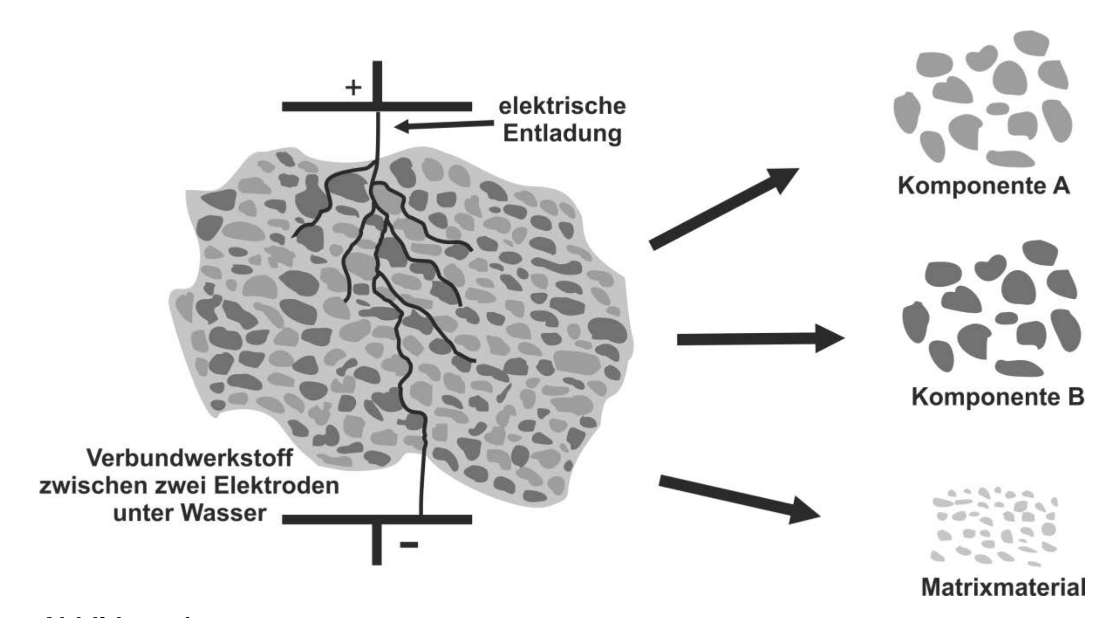


Abbildung 1

Prinzip der elektrodynamischen Fragmentierung eines Verbundmaterials

Mit Hilfe dieser Technologie können Verbundmaterialien sortenrein in die einzelnen Bestandteile zerlegt werden. Die einzelnen Bestandteile sind dabei sehr sauber und nahezu vollkommen befreit von Anhaftungen oder Verunreinigungen. Diese Tatsache macht diese Technologie als Aufbereitungsmethode zum Recycling von verschiedenen mineralischen Abfallströmen hochinteressant und ist deshalb ein Forschungsschwerpunkt der Arbeitsgruppe Betontechnologie und funktionale Baustoffe am Fraunhofer-Institut für Bauphysik IBP. Dabei spielt vor allem die Verwendung von recycelten Materialien, für welche momentan nur sehr untergeordnete Verwendungsmöglichkeiten existieren, bei der Herstellung von neuen und alternativen Baustoffen eine zentrale Rolle.

Elektrodynamische Fragmentierung von Altbeton

In einem vom BMBF geförderten Forschungsprojekt „Eldynton“ wurde gemeinsam mit der SCHWENK Zement KG und der Fa. Leiblein GmbH die Aufbereitung mit Hilfe der elektrodynamischen Fragmentierung von häufig verwendeten Betonmischungen aus Portlandzement CEM I und Gesteinskörnung (quarzitischer Kies/Sand) untersucht. Zur Bewertung dieser innovativen Methode wurde gleichzeitig ein Teil der hergestellten Betonproben mechanisch mit Hilfe eines Backenbrechers zerkleinert. Bei der Anwendung der elektrodynamischen Fragmentierung auf Altbeton reichen bereits wenige Impulse aus, um eine ausreichend selektive Auftrennung in die einzelnen Komponenten zu erhalten [5, 6].

Für die geplanten Untersuchungen wurde das getrennte Material mittels Siebung in drei verschiedene Fraktionen aufgeteilt. Der Siebschnitt erfolgte bei 2 mm, so dass anschließend folgende Fraktionen vorlagen: Eine Grobfraktion > 2 mm, hauptsächlich bestehend aus Kies und Sand sowie eine Feinfraktion als Gemisch aus Zementstein und Sand. Die dritte Fraktion wird als Filterrückstand aus dem sedimentierten Anteil des Prozesswassers gewonnen. In Abbildung 2 wurde bei der fragmentierten Probe ein

weiterer Siebschnitt bei 4 mm durchgeführt, so dass die Grobfraktion nochmals in > 4 mm und 2 - 4 mm unterteilt werden konnte.



Abbildung 2

Altbeton vor und nach der elektrodynamischen Fragmentierung. Der fragmentierte Altbeton wurde hier in vier Fraktionen unterteilt (> 4 mm, 2-4 mm, < 2 mm). Zusätzlich konnte eine feine Fraktion aus dem Prozesswasser gewonnen werden.

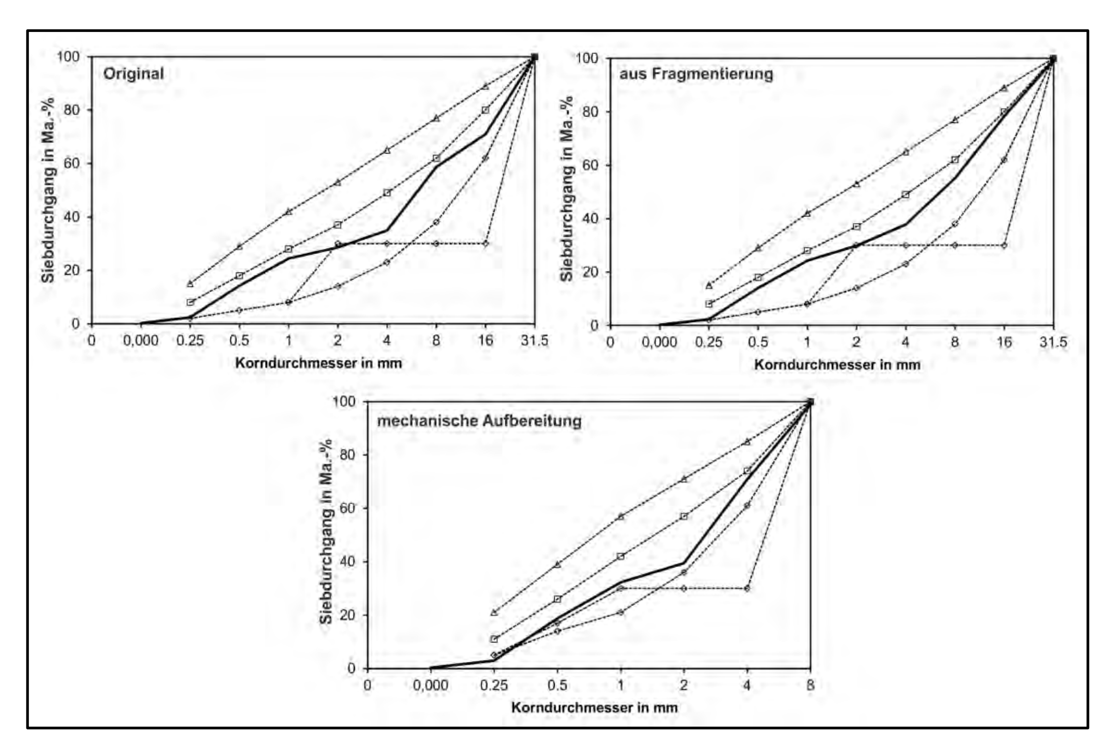


Abbildung 3

Vergleich der Sieblinien von originaler Gesteinskörnung, Gesteinskörnung aus der elektrodynamischen Fragmentierung und Gesteinskörnung aus der mechanischen Aufbereitung

Bereits bei der Abtrennung der Grobfraktion zeigt sich, dass je nach Aufbereitungsmethode unterschiedliche Sieblinien vorliegen. Während nach der mechanischen Aufbereitung lediglich Korngrößen im Bereich 2-8 mm vorlagen, deckte das Material nach der elektrodynamischen Fragmentierung das gesamte Kornspektrum von 2-32 mm ab. Diese Sieblinie ist vergleichbar mit einer zur Herstellung von Frischbeton verwendeten Sieblinie (Abb. 3).

Verwertung von recyceltem Altbeton

Ziel des Projektes war es nun für jede der aus dem aufbereiteten Altbeton gewonnenen Fraktionen eine Verwertungsmöglichkeit zu finden und zu untersuchen, um ein nahezu echtes Recycling von Altbeton zu ermöglichen.

Frischbetonherstellung aus recyceltem Altbeton

Die Grobfraktion wurde als Gesteinskörnung für die Frischbetonherstellung eingesetzt und anschließend untersucht. Zum direkten Vergleich wurden die elektrodynamisch und mechanisch aufbereiteten Gesteinskörnungen in eine identische Betonformulierung (Zielfestigkeit: C35/45) aus CEM I 42,5 R mit 380 kg/m^3 bei einem w/z-Wert von 0,45 eingebracht. Gleichzeitig wurde ein Beton mit originaler Gesteinskörnung (primärer Kies und Sand) als Referenzmischung hergestellt. Alle drei Betone wurden dann hinsichtlich ihrer Frisch- und Festbetoneigenschaften untersucht und miteinander verglichen.

Zur Bewertung der Verarbeitbarkeit erfolgte zunächst die Ermittlung der Konsistenz nach DIN EN 12350-5:2009 [7]. Dabei wurde eine Zielkonsistenz von ca. 600 mm angestrebt (Konsistenzklasse F5). Weiterhin wurde das Rücksteifverhalten der Betone über einen Zeitraum von 2 h dokumentiert. Die Untersuchungen ergaben, dass der Beton mit der elektrodynamisch aufbereiteten Sand/Kies-Gesteinskörnung mit minimal höherem Fließmittelanspruch (0,8 % vom Zement anstatt 0,6%) nahezu identische Konsistenzverläufe aufweist (Abb. 4).

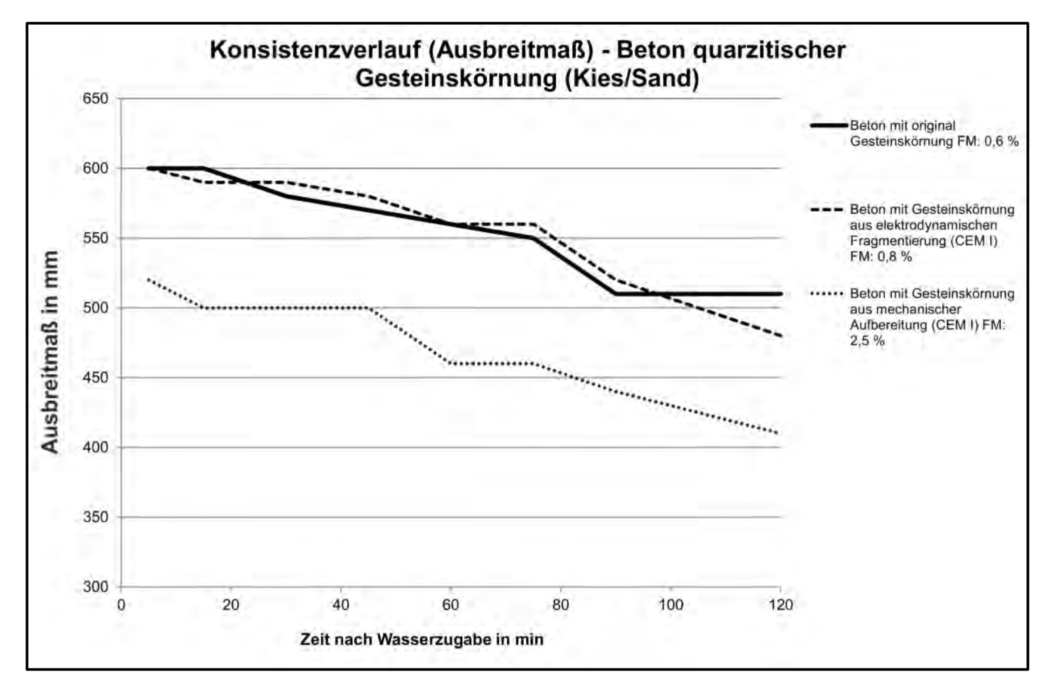


Abbildung 4

Ausbreitmaß in Abhängigkeit von Fließmittel und eingesetzter Gesteinskörnung

Die mechanisch aufbereiteten Sand/Kies-Gesteinskörnungen hingegen benötigen erheblich mehr Fließmittel (2,5 % vom Zement anstatt 0,6 %) zur Verflüssigung. Selbst mit dem erheblich höheren Fließmittelgehalt zeigte dieser Beton eine deutlich schlechtere Verarbeitbarkeit und Konsistenzhaltung.

Zur Bewertung der aufbereiteten Gesteinskörnung gegenüber der frischen Gesteinskörnung erfolgten an den Betonproben vergleichende Festbetonprüfungen. Dafür wurden Probekörper nach DIN EN 12390-2:2009 [8] hergestellt und entsprechend gelagert. Die Prüfung der Betondruckfestigkeiten erfolgte gemäß DIN EN 12390-3:2009 [9] nach 1d, 2d, 7d, 28d, 56d und nach 91d an Würfeln mit 150 mm Kantenlänge. Die Ergebnisse dieser Prüfungen zeigen, dass die Betone mit recycelter Gesteinskörnung bezüglich der Festigkeitsentwicklung gleichwertig waren. Teilweise waren die Druckfestigkeiten sogar etwas höher als vom Referenzbeton (Abb. 5). Weitere Tests hinsichtlich der Einwirkung von Chloriden, der Karbonatisierungstiefe und der Frost-Tau-Wechselbeständigkeit von Beton bestätigen, dass durch den Einsatz von recycelter Gesteinskörnung aus der elektrodynamischen Fraktionierung im Frischbeton keine Nachteile für die Frisch- und Festbetoneigenschaften entstehen. Im Falle der mechanisch aufbereiteten Gesteinskörnung erscheint der Einsatz nur bedingt sinnvoll zu sein, da zum einen der Bedarf an Fließmittel signifikant erhöht und zum anderen die Verarbeitbarkeit des Frischbetons negativ beeinflusst wird.

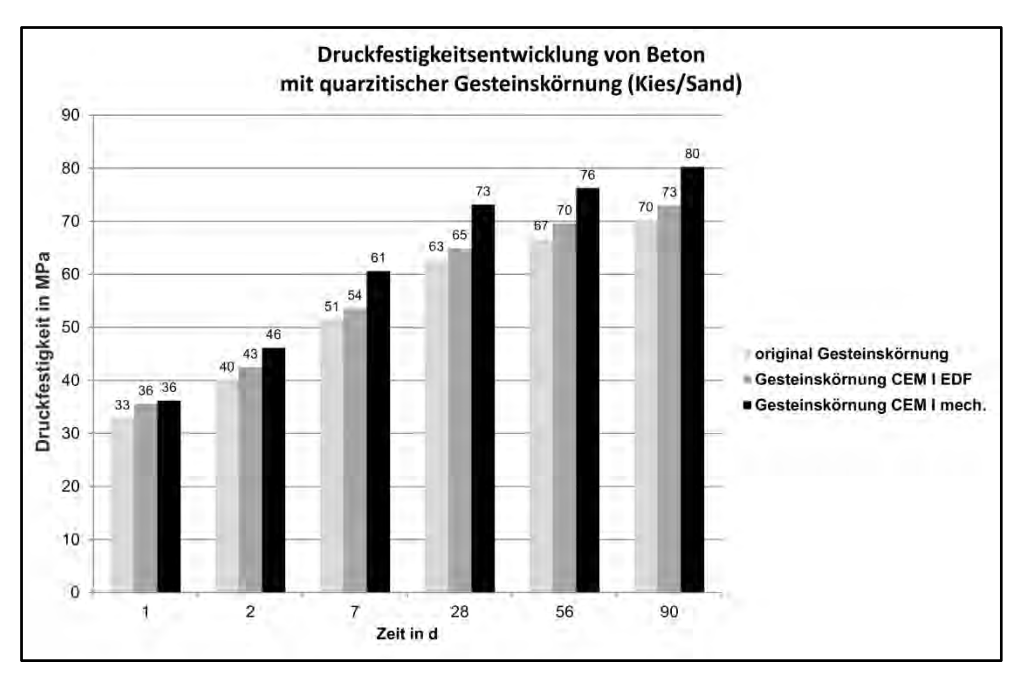


Abbildung 5

Druckfestigkeitswerte in Abhängigkeit von der eingesetzten Gesteinskörnung

Herstellung von Porenbeton aus recyceltem Altbeton

Eine Verwendungsmöglichkeit für die SiO_2-haltige Feinfraktion (< 2 mm) ist die Herstellung von Porenbeton. Eine handelsübliche Porenbetonmischung hat einen hohen Anteil von ca. 45 % an reinem Quarzsand, wofür es sich lohnt, Teile durch alternative SiO_2-Träger zu substituieren. Deshalb wurden Porenbetonproben mit gebräuchlichen Rohdichten von 400 kg/m^3 und 550 kg/m^3 mit 50 %, 61 % und 75 % Quarzersatzmaterial aus der elektrodynamisch gewonnenen Feinfraktion hergestellt und hinsichtlich

ihrer Druckfestigkeit untersucht. Zum Vergleich wurden je eine Referenzmischung der genannten Rohdichteklassen mit reinem Quarzsand hergestellt.

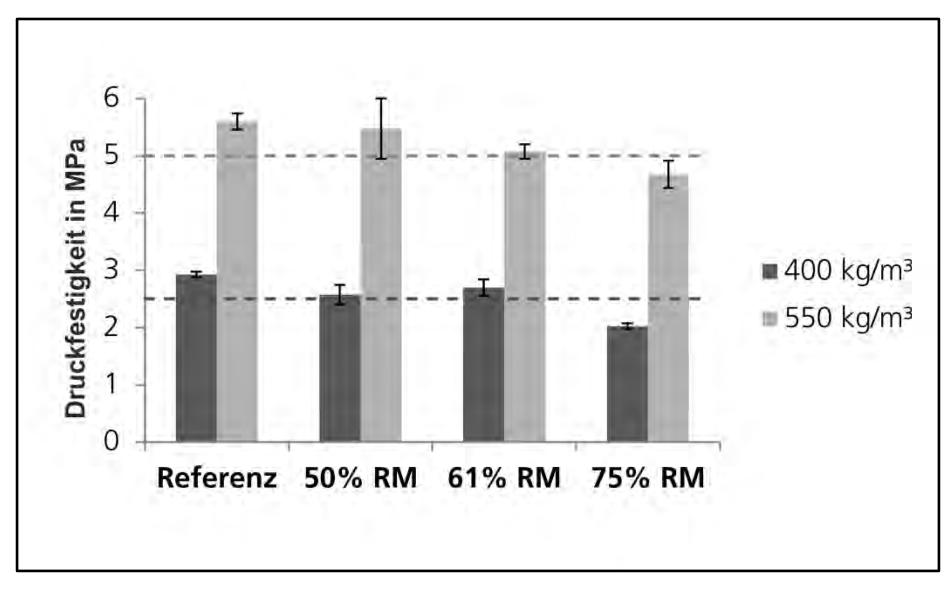


Abbildung 6

Druckfestigkeiten von Porenbeton in Abhängigkeit der zugegebenen Menge an recyceltem Material (RM) aus der Feinfraktion. Die gestrichelten Linien repräsentieren die jeweils gültige Festigkeitsklasse P2 bzw. P4.

Die autoklavierten Porenbetonproben wurden nach DIN EN 772-1 [10] geprüft. Dabei existieren in Abhängigkeit der Rohdichte mehrere Festigkeitsklassen, die eine bestimmte mittlere Druckfestigkeit vorschreiben, damit ein Mauerstein als tragender Baustoff eingesetzt werden darf. Im Falle der gewählten Rohdichte des Porenbetons entsprechen diese der Druckfestigkeitsklassen P2 und P4. Die Ergebnisse zeigen, dass in beiden Rohdichteklassen ein Einsatz von bis zu 61 % an recyceltem Material möglich ist, um diese Regelwerte einzuhalten (Abb. 6). Bei höheren Dosierungen verringern sich die Werte für die Druckfestigkeiten. Dies bedeutet, dass bis zu 61 % des benötigten Quarzsandes, was in etwa einem Anteil von 30 % an der Gesamtmischung entspricht, durch Recyclingmaterial aus der Fragmentierung ersetzt werden kann. Dabei werden ausreichend hohe mechanische Festigkeiten erzielt, um die Produkte als Mauersteine einzusetzen.

Verwendung von recyceltem Altbeton zur Herstellung von Zement

Das bei der Fragmentierung von Altbeton entstehende Prozesswasser ist eine sehr Calcium-Silikat-reiche Suspension aus Zementstein und Wasser. Mit Hilfe einer Filterpresse konnte daraus ein feiner Filterrückstand gewonnen werden, welcher anschließend auf die Eignung als alternativer Zementrohstoff untersucht wurde.

Dafür wurde zunächst der Filterrückstand entsprechend den Anforderungen an die Zementherstellung angepasst und mittels RFA-Analyse die chemische Zusammensetzung des Materials bestimmt. Auf Grundlage dieser Analyse wurde mit den Berechnungsformeln Kalkstandard (KS), Silikatmodul (SM) und Tonerdemodul (TM) eine Rohmehlzusammensetzung für das Brennen von Zementklinkern berechnet [11]. Dabei ist für einen Qualitätsklinker mit hohem Alitgehalt (C_3S) ein Kalkstandard von 97 – 102 als definiertes Verhältnis aus CaO, SiO_2, Al_2O_3 und Fe_2O_3 notwendig. Der sehr SiO_2-haltige Filterrückstand aus der Fragmentierung musste somit vor dem Klinkerbrand mit

dem Korrekturstoff Kalksteinmehl ($CaCO_3$) versetzt werden, um einen Kalkstandard von 98 zu erhalten. Aus dem mit Kalksteinmehl versetzten Filterrückstand (optimiertes Rohmehl) wurden dann kleine Kugeln aus einem breiartigen Gemisch – Rohmehl und Wasser – geformt und zunächst bei 105 °C getrocknet. Anschließend erfolgte der Klinkerbrand in einem Laborofen für 15 min bei 1450 °C, was den Brennbedingungen im Zementwerk entspricht. Nach dem Abkühlen wurden an den gebrannten Klinkergranalien erneut eine chemisch-mineralogische Analyse sowie eine elektronenoptische Bewertung der entstandenen Klinkerphasen durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass der Brennversuch erfolgreich war. Mittels XRD konnten die Hauptklinkerphasen C_3S, C_2S, C_3A und $C_4(A,F)$ zweifelsfrei bestimmt werden. Lediglich der Freikalkgehalt (CaO_{frei}) liegt prozentual deutlich über dem eines industriell hergestellten Portlandzementklinkers. Für eine Reduzierung des Freikalks müsste noch die Rohmehlmischung über das Tonerdemodul bzw. Silikatmodul angepasst werden. Nach dieser Optimierung ist aber ein optimaler Klinkerbrand zu erwarten.

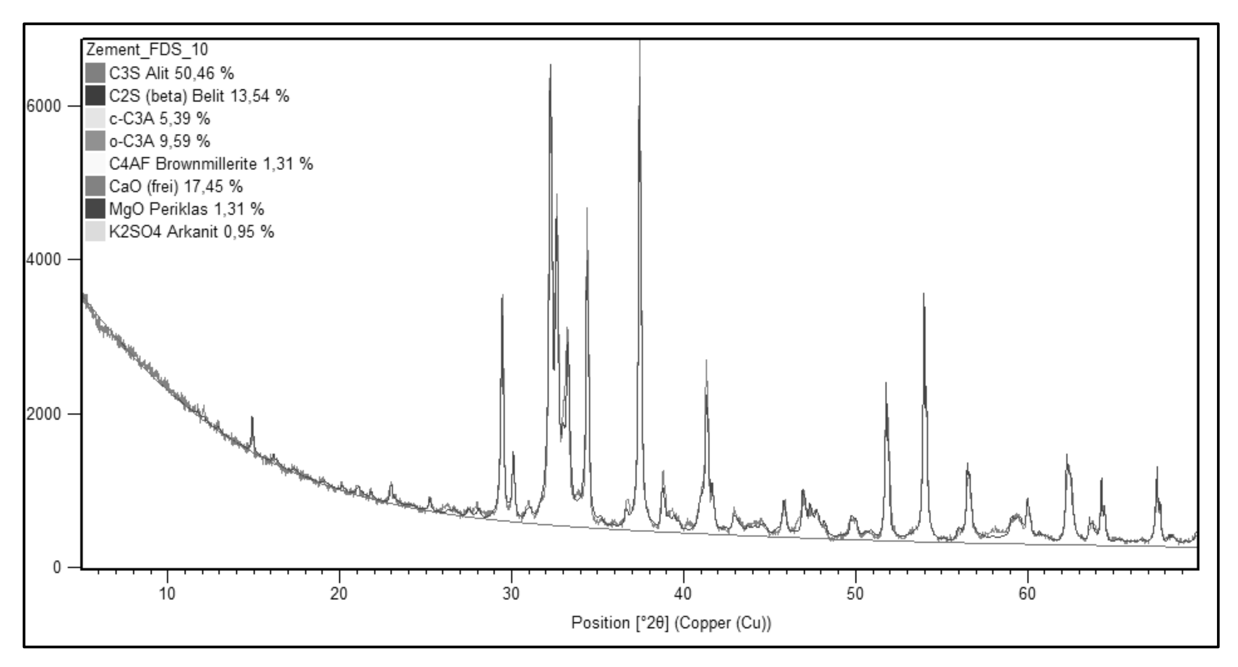


Abbildung 7

Röntgendiffraktogramm des gebrannten Klinkers aus dotiertem Filterrückstand

Wie diese Untersuchungen zeigen, lässt sich der Filterrückstand eines Altbetons aus der elektrodynamischen Fragmentierung mit geringem Aufwand als Rohstoffkomponente für die Herstellung von Portlandzementklinker verwenden. Auch die Feinfraktion (< 2 mm) kann mit diesem einfachen Prozess zu neuem Zement verwertet werden.

Zusammenfassung und Ausblick

Durch die elektrodynamische Fragmentierung kann Altbeton selektiv so aufgetrennt werden, dass es möglich ist die einzelnen Bestandteile ohne große Nachbehandlung wiederzuverwerten. Die Grobfraktion (> 2 mm) kann ohne die bekannten Probleme wieder als Gesteinskörnung direkt bei der Frischbetonherstellung eingesetzt werden. Die Feinfraktion (< 2 mm) und der Filterrückstand aus dem Prozesswasser können als Rohstoff für die Porenbetonherstellung oder für die Produktion von neuem Zement zum Einsatz kommen. Somit konnte bewiesen werden, dass mit Hilfe der elektrodynamischen Fragmentierung ein nahezu echtes Recycling von Altbeton möglich ist. Abgese-

hen von geringen Materialverlusten kann über diesen Weg eine Recyclingquote von bis zu 90 % erreicht werden, wodurch die CO_2-Emission aus der Zementproduktion deutlich verringert werden können.

Um die vollständige Verwertung von Altbeton im industriellen Maßstab wirtschaftlich verwirklichen zu können, sind jedoch noch weitere Forschungs- und Entwicklungsarbeiten nötig. Dies gilt vor allem für das Verfahren der elektrodynamischen Fragmentierung. Dafür muss die Anlage so gestaltet werden, dass ein kontinuierlicher Durchsatz in industriell interessanten Volumenströmen möglich ist. Zusätzlich müssten Peripheriegeräte an die eigentliche Fragmentierungseinheit angeschlossen werden, um z.B. das anfallende Prozesswasser direkt an der Anlage aufzubereiten und die Sortierung des aufgetrennten Materials zu ermöglichen.

Literatur

[1] Bossenmayer, H.: „Umwelt-Produktdeklaration (EPD) – Nachhaltigkeitsanforderung auf Grund der Verordnung des Europäischen Parlaments und des Rates (EU) Nr. 305/2011“, Tagung Bauchemie (2012), Bd. 45, S. 12-14

[2] BTB Bundesverband der Deutschen Transportbetonindustrie (2014), Jahresbericht 2013/2014

[3] Weingärtner, A.: Mehr Quantität als Qualität, entsorga-magazin 7-8 (2014), S. 13-15

[4] Müller, A.: Baustoffrecycling, Österreichische Wasser- und Abfallverwertung, Vol. 62, Issue 11-12, S. 224-230

[5] Seifert, S.; Thome, V. und Karlstetter, C.: Elektrodynamische Fragmentierung – Eine Technologie zur effektiven Aufbereitung von Abfallströmen, in: Thomé-Kozmiensky, K.J. und Goldmann, D., Recycling und Rohstoffe (2014), Band 7, S. 431-438

[6] Thome, V.: Cementing Emission – Recycling waste concrete with lightning bolts, AWE International, Juni 2013, S. 18-25

[7] DIN EN 12350-5:2009-08, Prüfung von Frischbeton, Teil 5: Ausbreitmaß

[8] DIN EN 12390-2:2009, Prüfung von Festbeton, Teil 2: Herstellung und Lagerung von Probenkörpern für Festigkeitsprüfungen

[9] DIN EN 12390-3:2009, Prüfung von Festbeton, Teil 3: Druckfestigkeit von Probekörpern

[10] DIN EN 772-1:2000, Prüfverfahren für Mauersteine, Teil 1: Bestimmung der Druckfestigkeit

[11] Zement-Taschenbuch, 51. Ausgabe: Verein Deutscher Zementwerke e.V. Düsseldorf, Verlag Bau und Technik GmbH (2008), S. 64-65

Autoren:

Dr. Severin Seifert[1]
Dr. Volker Thome[1]
Dipl.-Ing. Thomas Neumann[2]
Dipl.-Ing. Stefan Rasch[2]
Dipl.-Min. Sebastian Dittrich[1]
M.Sc. Anna-Lena Höhn[1]

eMail: severin.seifert@ibp.fraunhofer.de

[1]Fraunhofer-Institut für Bauphysik IBP, Standort Holzkirchen, D-83626 Valley

[2]SCHWENK Zement KG, Werk Karlstadt, D-97753 Karlstadt

Linß, E.[1]; Landmann, M.[2]; Karrasch, A.[3]; Ludwig, H.-M.[1]

Sorting of mineral construction and demolition waste by using hyperspectral near-infrared sensor technology

[1] Bauhaus-University of Weimar, F. A. Finger Institute of Building Materials Science, Coudraystraße 7, 99423 Weimar, Germany

[2] IAB- Institut für Angewandte Bauforschung Weimar gemeinnützige GmbH, Über der Nonnenwiese 1, 99428 Weimar, Germany

[3] LLA Instruments GmbH, Justus-von-Liebig-Straße 9/11, 12489 Berlin, Germany

0. Introduction

Construction and demolition waste (CDW) from building constructions are heterogeneous mixtures, containing clay brick, mineral bounded building materials (concrete, sand lime brick, aerated concrete, lightweight concrete), mortar, plaster, insulation material, wood, plastic etc. Even after processing - presorting by hand, single or double-stage crushing, separation of reinforcement by over belt magnetic separators, air sifter for the separation of light components and sieving - the recycled product often still remain heterogeneous. Some recycler use wet jigging machines, to separate materials with similar density. They are suitable in no way for “new building materials” including connected building materials, which will be used more and more in building industry.

One of the main reasons for the increasing complexity and heterogeneity of C&DW is the limitation of liberation and sorting techniques prevalent. The separation of impurities, e.g. gypsum plaster, is getting more and more important in the future because the amount of gypsum in the waste will be increased [1].

The heterogeneity of C&DW aggregates prevents the profitable reuse. Therefore it is necessary to reduce the heterogeneity. For this concept, appropriate sorting processes must be developed. Sensor-based single particle sorting devices are the most promising techniques to sort efficiently usable material fractions and to discharge impurities and contaminants from the recyclable fractions. They must be implemented in the building materials recycling industry under the consideration of economic factors. As in other sectors of recycling, for example glass or plastic recycling, sensor-based sorting is becoming more attractive for the recycling of building materials and sorting of minerals in the last years. There are different sensors available: optical, magnetic, LIBS, NIR or X-Ray.

For the reuse of recycled aggregates as feedstock in the production, material composites must first be separated into unmixed material fractions. Adhesive bonds that normally have to withstand external mechanical influences for as long as possible must be broken during processing.

The target is to separate impurities from the waste flow and furthermore the separation in different material fractions. Main focus is the separation of gypsum attachments and composite particles, which are unavoidable by mechanical crushing.

Figure 1 shows the composition of different samples of CDW of different recycling plants in Germany.

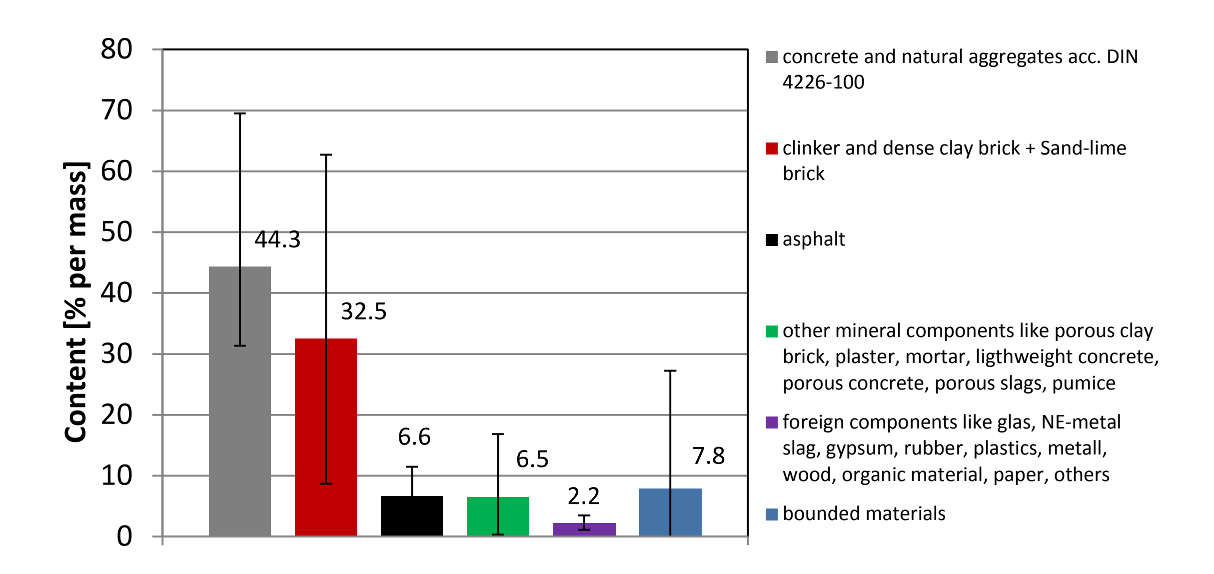


Figure 1: Mean composition and variation ranges of samples from different recycling plants in Germany in the years 2014-2015 [1], [2]

1. Target of the investigations

On stationary recycling plants the main process is up to date characterized by manual sorting and comminution. The coarse fractions > 45 mm are sorted by hand to recover valuable materials, e.g. clay bricks, or to remove impurities, e.g. plasterboards. The material is then crushed to produce a bulk material with a defined particle size distribution. Mostly a manual sorting is performed to positively sort and remove any recyclable components, for instance masonry bricks. The sorted materials which are mainly > 45 mm are sent to a comminution process to produce bulk solids with a defined particle size range. Some recycling plants are also equipped with an air classifier to separate light-weight fractions. The problem of this procedure is that a not inconsiderable part of the material fraction 0/45 mm cannot be sorted hand by hand and is removed as pre-screened material. The recovery ratio for brick material is therefore low.

From our point of view it would be better to change the processes, so that the comminution and sorting are reversed. After the first crushing step, a sensor-based sorting can be implemented enabling the production of unmixed products. A disadvantage of this order can be a higher heterogenity of the sand fraction smaller than 4 mm.

In detail, the first target was to develop a sorting machine prototype based on a near-infrared-recognition, which is adapted to mineral building materials. This includes the adaptation of the hard- and software. The software was configurated during the project time. Furthermore, the main influencing factors as well the recognition and sorting rate for different material mixes were focus on this study.

2. Materials and methods

Within the presented research project, an optical sorting method based on hyperspectral NIR sensors and the software was developed. Through the use of near-

infrared sensors, it is possible to recognize the individual types of building materials (clay brick, concrete, sand-lime brick, autoclaved aerated concrete, lightweight concrete, gypsum, ...) depending on their chemical-mineralogical properties.

The following steps were realized:

1. Collection of more than ten varieties of different unused and used materials
2. Characterization of the material parameters
3. Laboratory scale investigations in building materials by NIR spectroscopy (uniSpec2.2S, LLA Instruments GmbH)) and X-ray diffraction
4. Creating a learn set and a recognition routine for the material types
5. NIR investigation of building materials with a hyperspectral near-infrared test device (Kusta 2.2MSI [4]) by the project partners LLA Instruments GmbH (Figure 3 left)
6. Creating a new learn set and a new recognition routine for the materials with the hyperspectral near-infrared test device
7. Installation and set up of the prototype
8. Implementation of the software in the prototype (Figure 3 right)
9. Investigation of the main influencing parameters on the sorting process
10. Investigations on material mixes of different material mixes and sorting with specification of different tasks to calculate the sorting rate

The physical principle of the near-infrared measurement is shown in Figure 2. The spectrograph measures the reflected part of the emitted electromagnetic radiation. The reflected near-infrared radiation depends on the mineralogical composition of the materials and is typical for the considered building materials. The particles move on a conveyor belt and pass a camera system which measures the spectra reflected in a linescan configuration as 1st spatial axis. In combination with the conveyor belt movement as 2nd spatial axis a hyperspectral image is produced that contains all information about the spectra reflected.

The hyper spectral camera has a high spatial resolution at a high refresh rate (possible measurement frequency) of up to 270 Hz. So, even small particles (minimum of 8 mm) can be detected and sorted (Figure 3). Due to the high spatial resolution, statistical object filters can be used to detect impurities that are still bond on composite particles and to improve the particle discharge by the purge system. The information about the spectra is analyzed by chemometrical methods and data can be processed by partial least squares regression.

In cooperation with the companies sesotec GmbH and LLA Instruments GmbH a sorting system has been developed allowing investigations under real conditions (Figure 4). The particle feed unit and air purge system has been adjusted in terms of mineral construction waste. Due to the sensorarray used, the hyperspectral camera offers a much higher spatial resolution at a very high refresh rate (possible measurement frequency) of up to 270 Hz. Therefore, even small particles (minimum of 8 mm) can be detected and sorted.

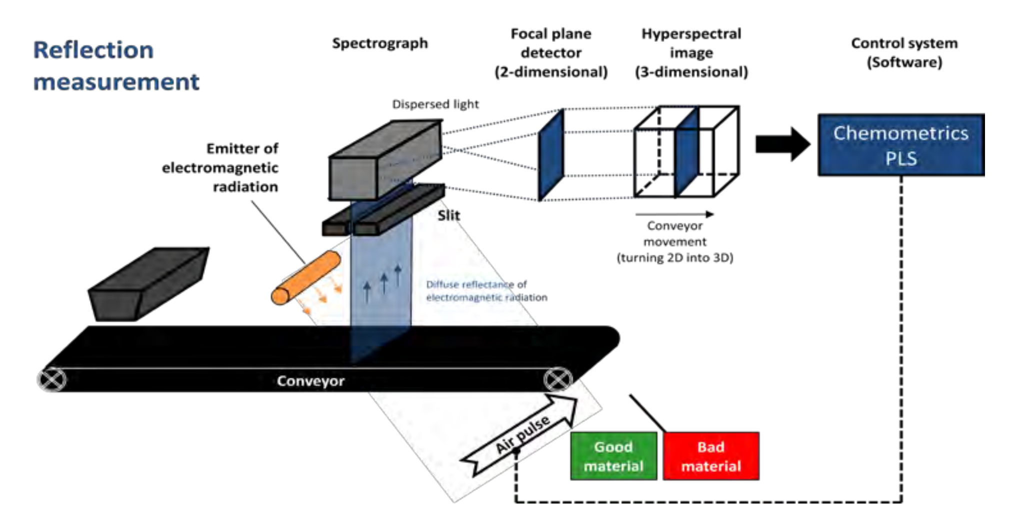


Figure 2: Principle of the identification by near-infrared technology [6]

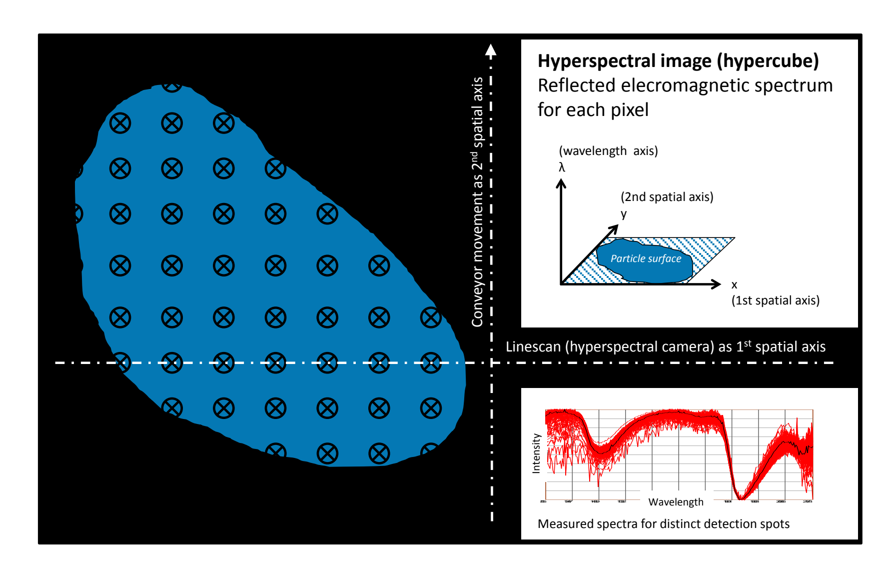


Figure 3: Particle on a conveyor belt with spatial axis and hyper spectral image [10]

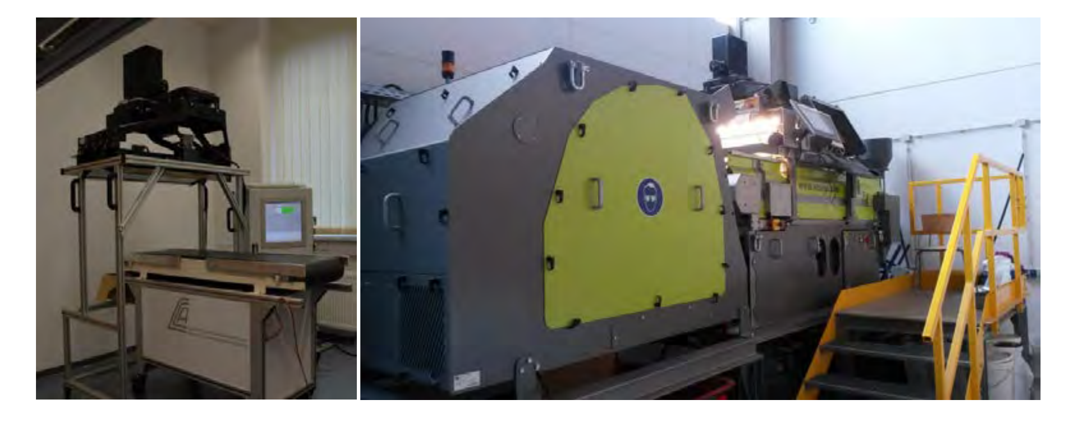


Figure 4: Test device (left) and prototype of the near-infrared sorting machine for CDW (right)

3. Results

The target was to find suitable identification attributes for the identification of C&DW aggregates. In a first step near infrared spectra of different unused building materials were taken and analyzed by chemometric methods for data analysis and classification. The interdependencies between features from the spectral analysis and the mineralogical composition will be analyzed. In a second step spectra of real recycled materials will be added to the database.

3.1 Collection of more than ten varieties of different unused and used materials

About ten varieties of the following building materials were crushed, classified in the size fraction 8/16 mm and analysed regarding their mineralogical compositions and their typical near-infrared spectra:

- concrete
- lightweight concrete
- autoclaved aerated concrete
- clay brick
- sand-lime brick
- natural stones
- gypsum
- organic materials.

3.2 Characterization of the material parameters

The relationship between bulk densities and water adsorption of all samples are shown in figure 5. Recycling aggregates for concrete production must reach a minimum bulk density of 2.0 ± 0.15 g/cm³ according to the DIN 4226-100 [7]. As shown in figure 5 some dense burned clay bricks and some lightweight concretes exhibit a bulk density of over 2.0 g/cm³ and therefore can be used as recycled aggregate type 1. The water adsorption correlates with the bulk density and is mostly a helps to estimate the freeze-thaw-resistance.

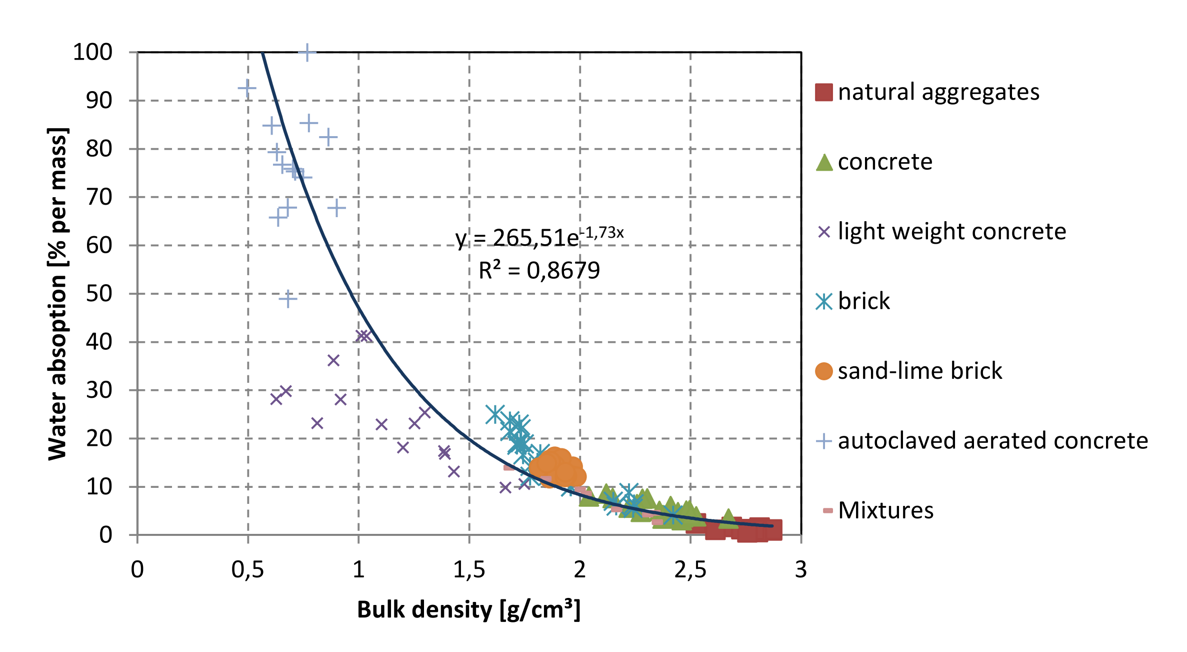


Figure 5: Overview of the bulk densities and water adsorption for all materials (grain size 8/16 mm) analyzed

3.3 Laboratory scale investigations in building materials by NIR spectroscopy (uniSpec2.2S, LLA Instruments GmbH)) and X-ray diffraction

A lot of pure minerals have characteristic absorption bands in the near-infrared wavelength range between 1100 – 2500 nm. According to the near-infrared absorptions activity the minerals can be divided in the following classes:

- Hydrous minerals
- Minerals with characteristic hydroxide
- Carbonate minerals

In particular, the hydroxide groups show absorption bands in the wavelength range between 1350 - 1430 nm which are mineral-specific. The wavelength at which the hydroxide groups absorb depends on the different binding states in the crystal lattice. This variation is only a few nanometers between different groups of minerals, but is sufficient for the identification.

The unprocessed spectra are characterized by broad absorption bands in particular in the wavelength range between 1350 - 1450 nm and 1800 - 2100 nm, which are composed of the superposition of the absorption of different minerals and water. In preliminary experiments, building materials forming minerals were measured in pure form with the laboratory spectrometer uniSPEC2.2S and archived. The minerals occurring in construction materials are in particular assigned to the mineral classes carbonates, silicates (including layered silicates) and sulfates (especially gypsum products) and oxides (e.g. hematite) [5].

Furthermore, at the Bauhaus-University Weimar, the mineralogical composition of selected samples was measured. The X-ray diffractometry was carried out on powder samples. For this, the material was grounded to <63 µm in a disc mill. The preparation for X-ray diffraction was carried out by front-side preparation ("frontloading"). The measurements were performed with a Siemens D5000 diffractometer. The qualitative phase analysis was performed using Diffrac Plus EVA, Bruker AXS, against the PDF-2 database (NIST) and the ICSD database (FIZ Karlsruhe).

In Figures 6 to 10, the mineralogical compositions of milled samples from concrete, lightweight concrete, autoclaved aerated concrete, clay bricks, sand lime bricks and gypsum are shown. The mineralogical composition of concrete is of great variety (Figure 6) and depends on the used aggregate type. Only the calcite in recycled concrete aggregates is detectable by near-infrared.

For lightweight concrete, the type of aggregates has also the major influence on the mineralogical composition. Also, the X-ray amorphous content is very high. The lightweight aggregates used in lightweight concrete such as expanded glass or expanded clay show no significant bands in the near-infrared spectrum. Therefore it is not possible to differ between normal and lightweight concrete.

Aerated concrete can be identified very well based on the present tobermorite phase. The resulting tobermorite which is formed during the autoclaving process varies between 30 wt.-% to 40 wt.-% as shown in Figure 7.

The investigated sand lime bricks consist mainly of quartz, which is undetectable in the near-infrared spectrum. The amount of calcite is low. As steam cured material, sand lime brick also contains tobermorite, but in much smaller quantities (Figure 8).

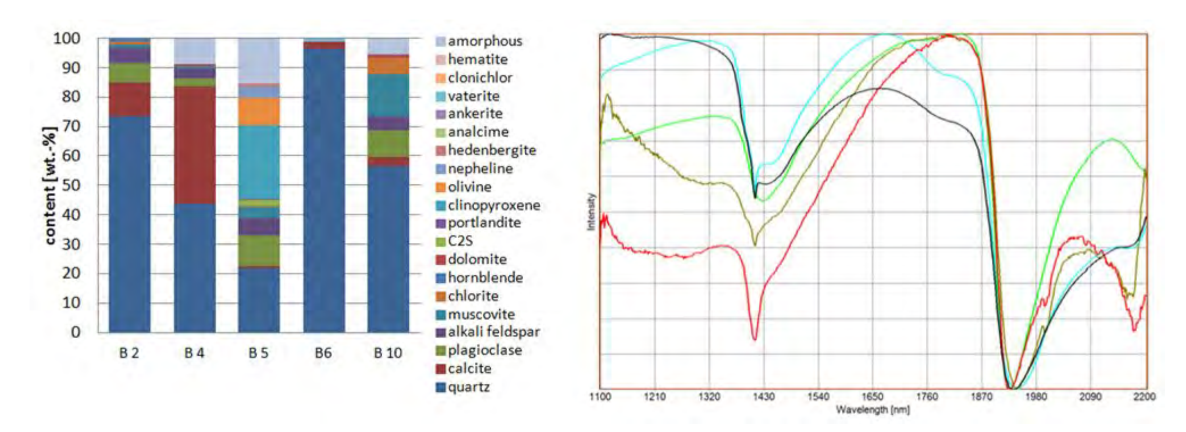


Figure 6: Mineralogical composition of several milled concrete samples (left) and near-infrared spectra of the same samples (right)

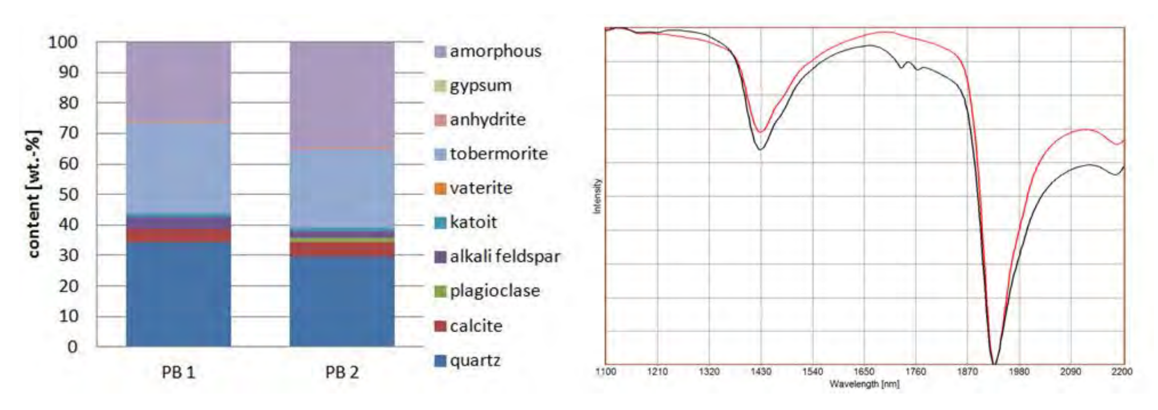


Figure 7: Mineralogical composition of several milled aerated concrete samples (left) and near-infrared spectra of the same samples (right)

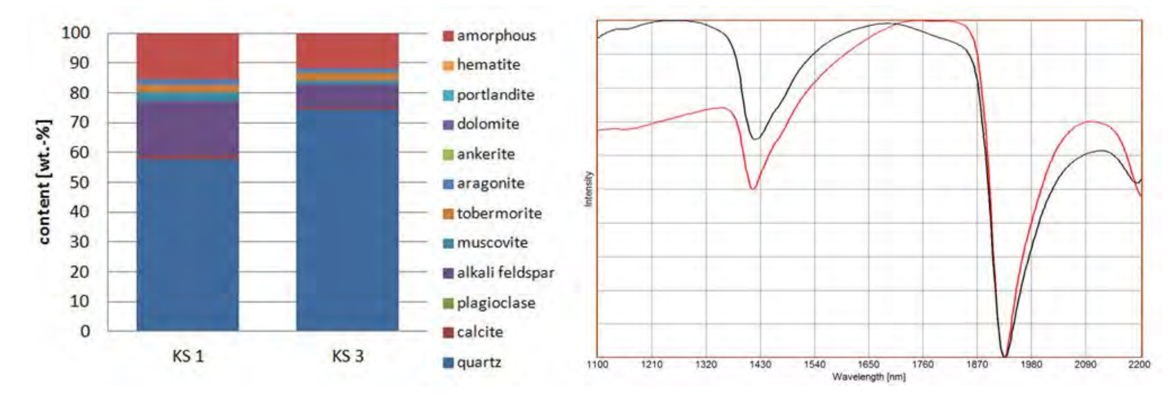


Figure 8: Mineralogical composition of several milled sand lime brick samples (left) and near-infrared spectra of the same samples (right)

The investigated clay bricks are very inhomogeneous, as shown in Figure 9. Depending on the clay used for the preparation of the bricks, the composition varies in a wide range. The bricks show a NIR spectrum, so that they can be detected by NIR. But it is not possible to distinguish bricks with lower and higher density by differences in the spectrum (facing and vertical cored clay bricks).

In Figure 10, the mineralogical compositions of the investigated gypsum samples are shown. The bands for gypsum and bassanite - also referred to as hemihydrate - are very noticeable in the near-infrared spectrum and can be used for detection.

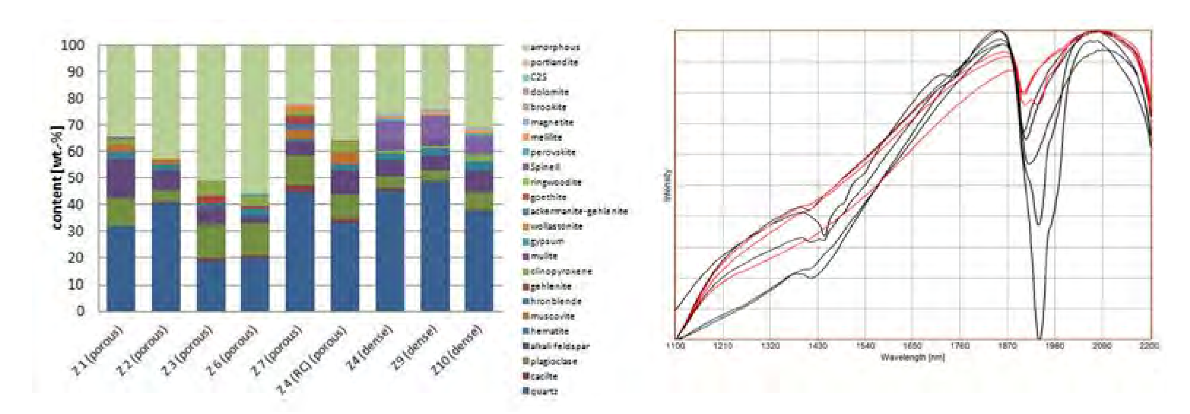


Figure 9: Mineralogical composition of several milled clay brick samples (facing and vertical cored clay bricks) (left) and near-infrared spectra of the same samples (right)

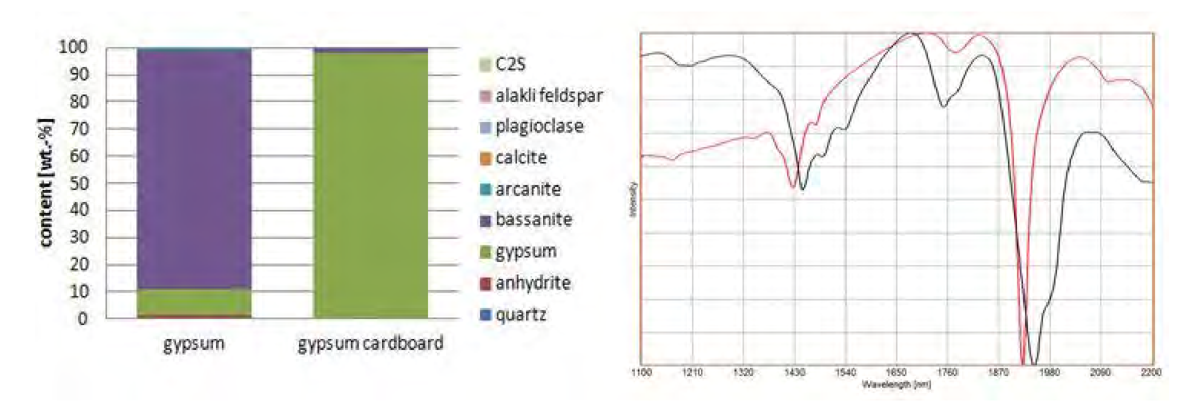


Figure 10: Mineralogical composition of several milled gypsum samples (left) and near-infrared spectra of the same samples (right)

The results from these investigations can be summarized as follows:

- Concrete and brick can be distinguished in the near-infrared spectrum.
- Autoclaved aerated concrete and sand-lime brick can also be very well recognized in the near-infrared region.
- Lightweight and normal concrete cannot be distinguished from each other in the near-infrared spectrum.
- Gypsum shows specific adsorption bands and is therefore well detectable.
- A distinction between dense and porous clay brick is not possible at the present state of knowledge.

3.4 Creating a learn set and a recognition routine for the material types

For sorting material as material type, identification routine must be developed (Figure 11). For this purpose a sufficient number of spectra for each material class is needed and must be scanned. Chemometrical methods help to find differences and to reduce the data stream. For this purpose, a sufficient number of spectra for each material class must be recorded. Spectra containing artifacts or exhibiting a low signal to noise ratio must be removed from the learnset. The learnset includes both spectra of unused building materials and spectra of recycling materials. In the learnset, the identified material groups must be included as different types. The learnset is then utilized for a PLS (Partial Least Squares Regression) analysis. The PLS (Partial Least Square) is a statistical chemometric method for data evaluation based on principal component

analysis. In easy words, this method reduces the vast amount of spectral data such that only significant differences or parts within the adsorptions bands are used for classification of different material types. The results of the principal component analysis - the score vectors are used for the classification of unknown material.

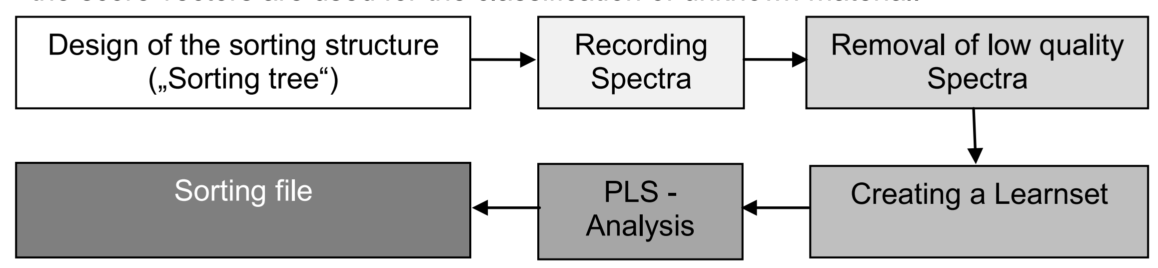


Figure 11: Procedure for the creation of the sorting file with the chemometric software "KustaSpec" (LLA Instruments GmbH, Germany)

The calculated score vectors can be visualized by a so called scores plot in 2-D or 3-D. The 3-D Scores plots for the separation of gypsum and concrete or gypsum and sand lime brick respectively are shown in Figure 12. The differences in the adsorption bands are sufficiently high to differ these materials from each other with the score vector.

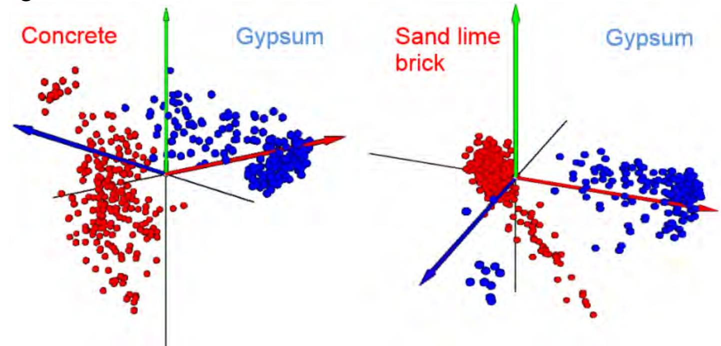


Figure 12: PLS Scores Plot for the system gypsum/concrete (left) and gypsum/sand lime brick (right) (Software "KustaSpec", LLA Instruments GmbH, Germany)

3.5 NIR investigation of building materials with a hyperspectral near-infrared test device (Kusta 2.2MSI [4]) by the project partners LLA Instruments GmbH and development of the identification routine

Due to the high measurement frequency of a hyperspectral camera compared to common NIR laboratory spectrometers, the resulting NIR spectra of building materials are of a slightly lower quality. Therefore, the suitability of the hyperspectral camera KUSTA2.2MSI for CDW sorting was investigated. In a first step, the NIR spectra of the previously characterized building materials were recorded with the hyperspectral camera KUSTA2.2MSI. Figure 13 shows the object average spectra for representative materials. Even with the hyperspectral camera, spectral differences for each type are visible, enabling a subsequent type identification and sorting. The spectra of various samples of brick, aerated concrete, gypsum, concrete and sand lime brick were combined in learnsets to consider the material diversity of each type. The learnsets were utilized for the chemometric development of a CDW material sorting routine. First laboratory-scale tests on the setup shown in figure 3 left resulted in positive identification rates of > 95% for all fractions except for sand lime brick (identification rate of 90%). It was concluded that the NIR hyperspectral camera KUSTA2.2HSI is suitable for CDW sorting purpose. Therefore, this camera type and the new chemometrical routine were implemented into the prototype.

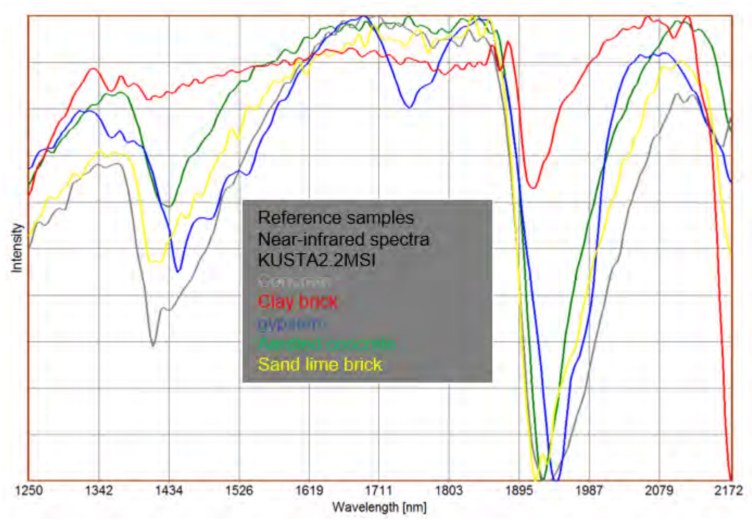


Figure 13: Comparison of the spectra of the investigated materials recorded with the hyper spectral camera KUSTA2.2MSI [2]

3.6 Installation and set up of the prototype and implementation of the software in the prototype

According to the description given above, the developed prototype was brought into operation.

3.7 Investigation of the main influencing parameters on the sorting process

The influencing parameters on the sorting can be divided in three groups – sorting software, material and sorting machine (Figure 14).

Within the research project the parameters concerning the configuration of the sorting machine and software were adapted and optimized for the different materials. Nevertheless, most configurations still remain empirically.

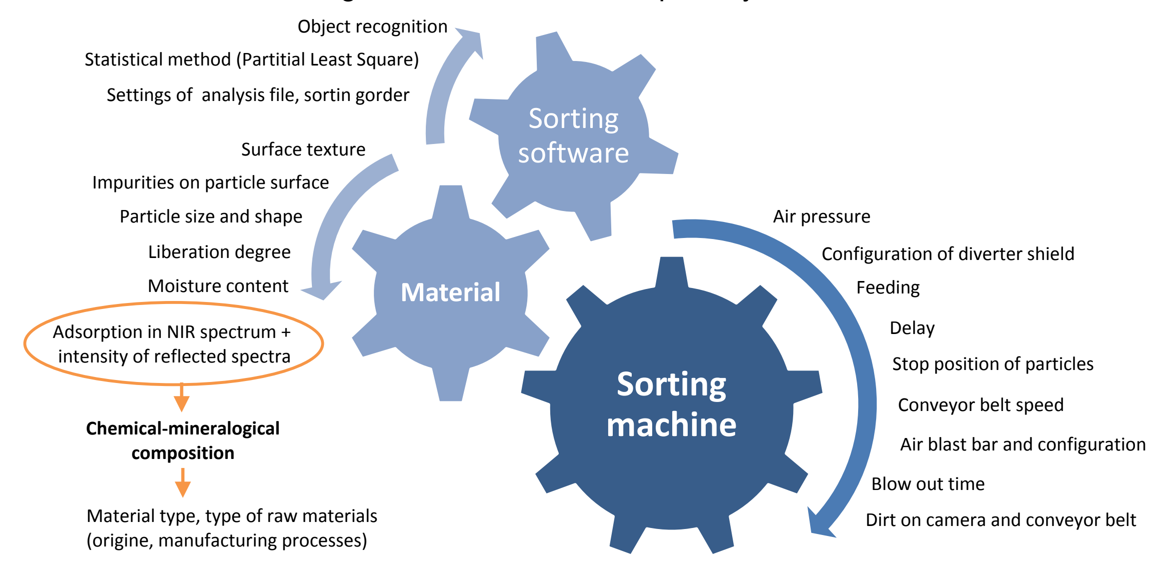


Figure 14: Overview of all parameters influencing the separation success of near-infrared sensor-based sorting devices

3.8 Investigations on material mixes of different material mixes and sorting with specification of different tasks to calculate the sorting rate

3.8.1 Sorting of 2-Material-Mixtures with different contents of gypsum

The experiments were performed using the prototype of near-infrared sorting machine. A set consisting of 36 samples was used for separation tests. The sample set consists of the following building material groups: sand lime brick, brick and concrete, which were mixed with certain gypsum plaster content (0.1, 10 und 20 % per mass) (Table 1). This chapter describes the results of the sorting tests of the building material / plaster mixtures. The feed material was separated in sorting material (pass) and pneumatically ejected material. The individual weights of sorted fractions were taken. From these, the accumulation of gypsum (sorting rate) in the sorting material was calculated as described below (Eq.1).

Sorting rate (SR) of gypsum:

$$\boldsymbol{Sorting\ rate_{gypsum}} = \frac{\boldsymbol{mass_{gypsum,sort\ out}}}{\boldsymbol{mass_{gypsum,total}}} * \mathbf{100\ [\%]} \qquad \text{(Eq.1)}$$

Table 1: Overview of the investigated samples

Building material	**Bulk density [g/cm^3]**	**Density [g/cm^3]**	**Water adsorption [% per mass]**
Sand-lime brick A	1.887	2.689	12
Sand-lime brick B	1.984	2.710	9
Sand-lime brick C	1.900	2.649	10
Sand-lime brick D	1.762	2.660	15
Sand-lime brick 4	1.928	2.446	11
Brick 11	1.411	2.803	26
Brick 10	2.146	2.612	5
Brick 3	1.584	2.833	20
Lightweight concrete	0.946	2.662	73
Aerated concrete	0.443	2.548	15
Concrete	2.438	2.586	2
Recycling concrete	2.292	2.774	4

The sorting rate of the mixtures consisting of different types of sand lime brick with various contents of gypsum differs between 0 and 100 %. For the mixtures with a very low content of 0.1 % per mass gypsum, the particles were not ejected pneumatically, what resulted in a sorting rate of 0 % per mass. Otherwise, 71 % to 93 % of the gypsum plaster was ejected (Figure 15).

The separation of gypsum from brick can be realized with sorting rates between 84 and 100 % as shown in Figure 16 left.

For the sorting of different types of concrete also relatively high sorting rates (76-100 % per mass) were determined (Figure 16 right).

As shown in Figure 17, the mean sorting rates of gypsum are approx. 90 % which is approx. 10 % less than the calculated sorting rate of 100 %. An exception is the lower sorting rate of the sand lime brick / gypsum mixture of 72 %.

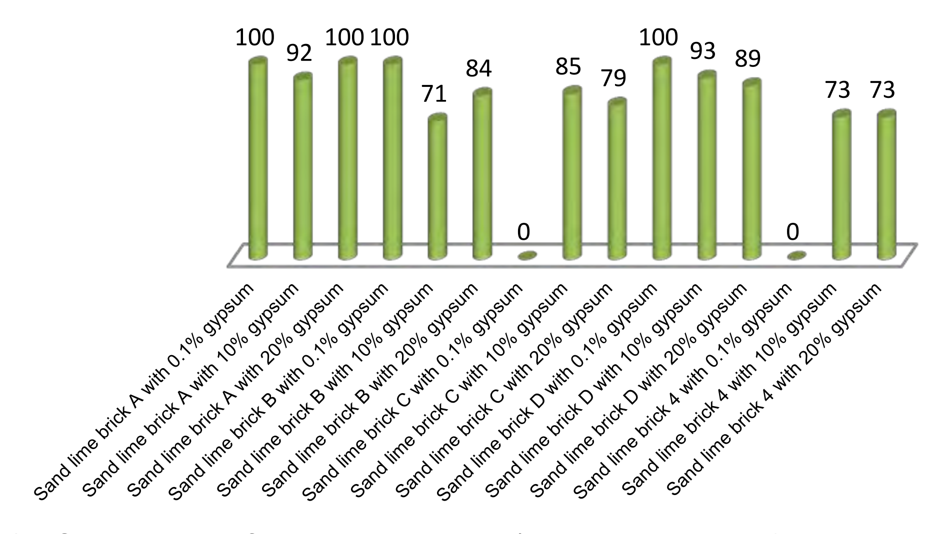


Figure 15: Sorting rates of all lime sand stone / gypsum mixtures [9]

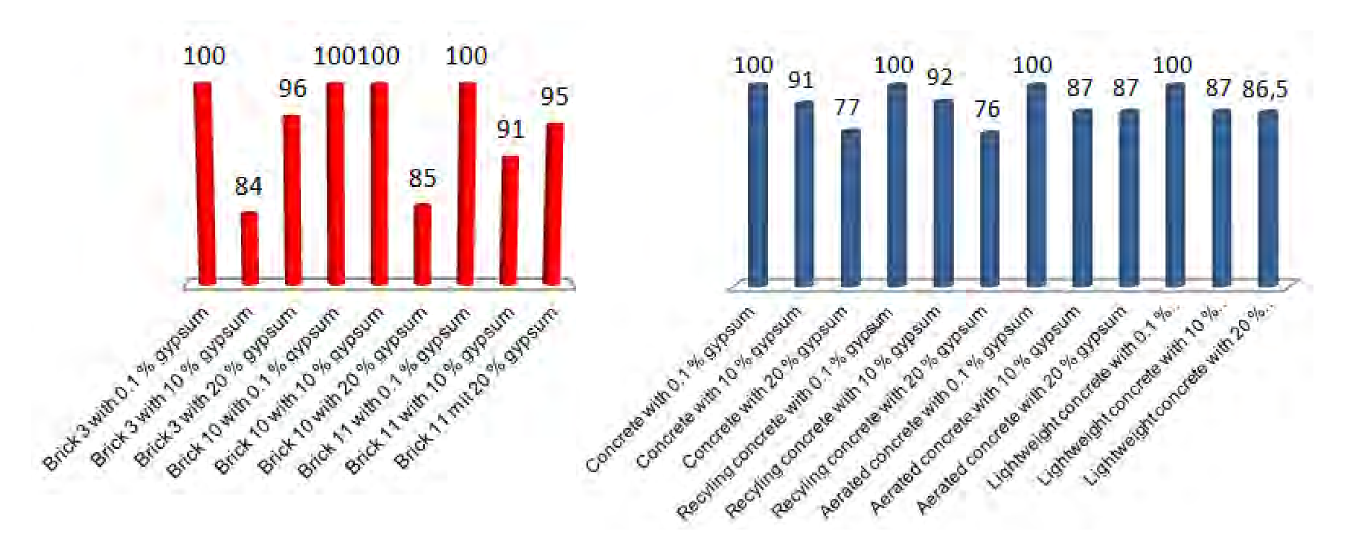


Figure 16: Sorting rates of all brick / gypsum mixtures (left) and sorting rates of all concrete / gypsum mixtures, aerated concrete / gypsum mixtures and lightweight concrete / gypsum mixtures [9]

In Addition, the calculated recognition rates in the software and the experimental sorting rates were compared for the investigated material mixture. In Figure 18, the mean calculated and experimental sorting rates of the material types lime sand stone, brick, concrete, lightweight concrete and aerated concrete are shown. The very small differences of the calculated and experimental sorting rates are not significant. The sand lime brick is here an exception again. In this case, the experimental sorting rate is approx. 5 % lower than the calculated one. It can be concluded that all sorting rates are higher than 94 %. The highest sorting rates of 99 % are obtained for concrete and lightweight concrete. The separation of brick and aerated concrete occurs with slightly lower sorting rates (98 and 96.5 %).

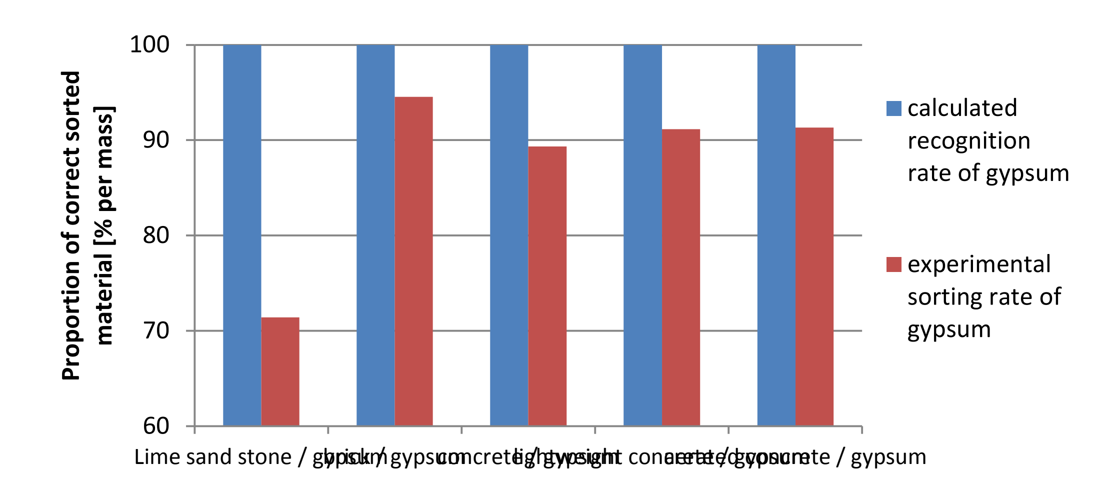


Figure 17: Comparison of the experimental mean sorting rates and the calculated recognition rates for gypsum

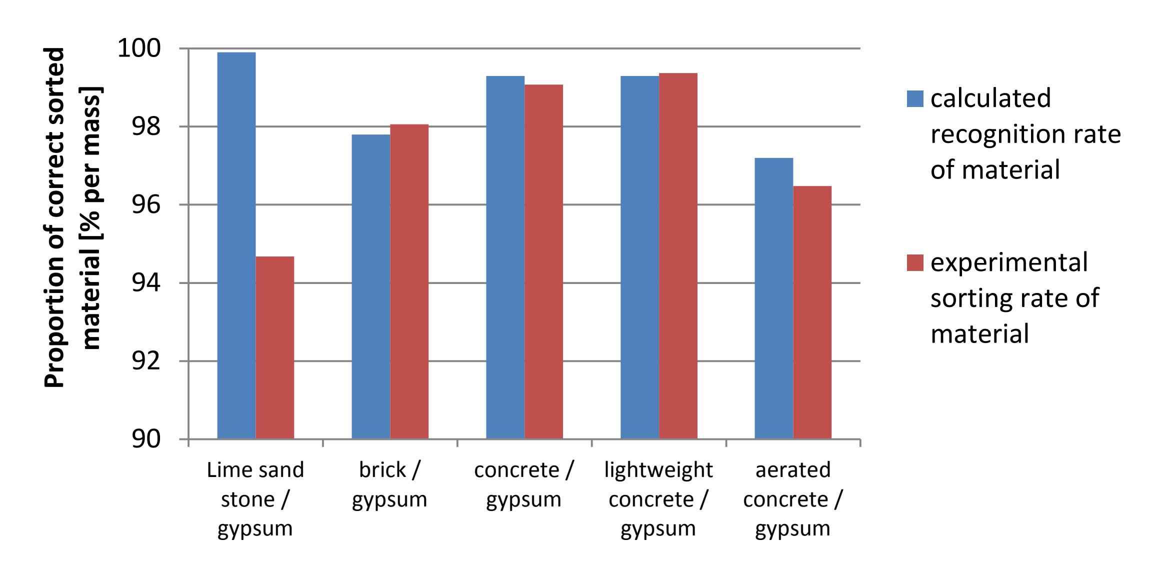


Figure 18: Comparison of the mean experimental sorting rates and the calculated recognition rates for the different building materials

3.8.2 Sorting of Model-Mixtures (real material from recycling plants)

In a next step, different praxis mixes were sorted. The separate materials were picked out of the mixes and were rearranged to model the mixtures. Below, the results for the sorting of model mixture 1, in dry and moist state are discussed.

The mixture 1 consists of:
- 3.61 % per mass organic
- 10.58 % per mass gypsum
- 2.40 % per mass aerated concrete
- 10.82 % per mass lime sand stone
- 17.55 % per mass brick
- 55.05 % per mass concrete

The sorting process was stepwise in 6 steps. In the first round, organic materials such as plastic and wood were ejected. In step 2 gypsum plaster and gypsum cardboards was ejected etc. The concrete was also ejected in the last step 6, even if it is not useful

from the practical point of view. But for determination of the sorting rate of concrete it was done. Accordingly the sorting rate of concrete is very low. The results are given in tables 2 and 3 respectively.

In figure 19 the rate of right ejected material and falsely ejected material only of the sorted out material is shown.

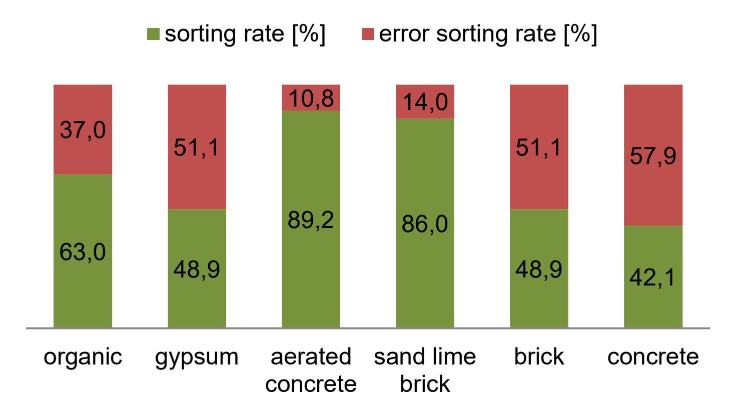


Figure 19: Sorting rate and error sorting rate of the stepwise sorting of model mixture 1 (dry)

For example in table 2, 63 % per mass of the weighed 0.15 kg organic material were identified as organic material and ejected in step 1. Additionally 47 % were identified as organic material from weighed gypsum material due to the adherent cardboard on plasterboard. In addition, 3.4 % of sand-lime brick, 26.4 % of concrete and 5.4 % of clay brick were false ejected. That means, 63 % of the mass of weighed organic material were ejected right and 37 % were false ejected in step 1. In step 2, 48.9 % of the gypsum could be ejected. Along with the 47 % gypsum from step 1 gives a total of 95.8 % of gypsum which could be sorted out of the material. Only 4.2 % reached in the sorting pass material. Figure 20 show photographs of the ejected material from step 1 to 5.

The portion of ejected brick is with 48.9 % respectively 77.3 % relatively low. But by adaptation of the recognition software, it was possible to increase the successfully ejected content of brick up to 84 % per mass.

Table 2: Sorting rates and error sorting rates in the ejected material of model mixture 1 in dry state

Model mixture 1 (dry)									
		sample weight [kg]	weight of sorted out material [kg]	thereof organic [wt.-%]	thereof gypsum [wt.-%]	thereof aerated concrete [wt.-%]	thereof sand lime brick [wt.-%]	thereof brick [wt.-%]	thereof concrete [wt.-%]
1. step	organic material	0,15	0,63	63,0	47,0	0,0	3,4	26,4	5,4
2. step	gypsum plaster	0,44	0,24	0,2	48,9	0,0	6,0	0,0	0,0
3. step	aerated concrete	0,10	0,09	0,0	0,0	89,2	0,0	0,0	0,0
4. step	sand lime brick	0,45	0,40	0,5	0,0	0,0	86,0	2,0	0,0
5. step	brick	0,73	0,37	0,0	0,0	0,0	0,0	48,9	0,3
6. step	concrete	2,29	0,96	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	42,1
content of sorted out material				63,8	95,8	89,2	95,5	77,3	47,8
content of material in the pass				36,2	4,2	10,8	4,5	22,7	52,2
Sum				100	100	100	100	100	100



Figure 20: Photos of the material mixture of the different steps

Table 3: Sorting rates of model mixture 1 in moist state

Model mixture 1 (moist)									
		sample weight [kg]	weight of sorted out material [kg]	thereof organic [wt.-%]	thereof gypsum [wt.-%]	thereof aerated concrete [wt.-%]	thereof sand lime brick [wt.-%]	thereof brick [wt.-%]	thereof concrete [wt.-%]
1. step	organic material	0,15	0,14	33,6	6,2	0,0	0,0	2,3	2,2
2. step	gypsum plaster	0,45	0,43	1,1	87,2	0,0	0,0	0,0	1,7
3. step	aerated concrete	0,12	0,18	76,2	0,0	71,6	0,0	0,0	1,5
4. step	sand lime brick	0,48	0,06	0,0	0,0	0,0	0,0	8,6	0,0
5. step	brick	0,74	0,24	0,1	0,0	0,0	0,0	29,4	0,9
6. step	concrete	2,20	1,30	0,0	0,0	0,0	35,4	25,8	42,8
content of sorted out material				110,9	93,4	71,6	35,4	66,1	49,0
content of material in the pass				-10,9	6,6	28,4	64,6	33,9	51,0
Sum				100	100	100	100	100	100

It can be concluded that the sorting rate for almost all materials in moist state decreases. Gypsum can be detected better in moist state. For concrete, the recognition does not depend on the moisture content. The detection of wet sand lime brick is not possible.

More investigations and further refinement of the technical setup regarding the parameters given in figure 14 will be performed in the future.

4. Conclusion

A new optical solution for the identification and separation of CDW materials was discussed in context with the given recycling situation and first results were demonstrated. The general suitability of near infrared sensors for sorting of construction and demolition waste was demonstrated. Material specific characteristics for the distinctness of building materials and also possible impurities were identified. The results indicate that especially gypsum can be separated successfully with an ejection rate of approximately 90%. The sorting rate of the different building materials ranges between 94 and 99 %, which is very high, considering that the particle sizes vary greatly, and the surfaces of the recycled materials is highly polluted. It can be observed, that the sorting rates of moist material are smaller than in dry state (i.e. at equilibrium with local humidity). In the future, more investigations are necessary to optimize the method.

5. Acknowledgements

Our thanks go to the AIF the promoter of the German Federal Ministry of Economy and Energy of the provided funding.

6. References

[1] Müller, A.; Linß, E.; Schulz, T.: Prognose zur Gipsmenge im Bauschutt. In: RECYCLING Magazin 09/2011, S. 26-31

[2] Liebisch, M.: Untersuchungen zur aktuellen Zusammensetzung von Bauschutt. Bauhaus-Universität Weimar, 2015

[3] Nüßler, S.: Verwertungsmöglichkeiten für mineralische Bau- und Abbruchabfälle und deren aktuelle Zusammensetzung. Studienarbeit, Bauhaus-Universität Weimar, 2015

[4] LLA GmbH Berlin, available in: http://www.lla-instruments.com/spectrometer-cameras/multispectral-camera/kustax-xmsi.html

[5] Entwicklung eines Recyclingverfahrens für Mauerwerksbaustoffe auf Basis hyperspektraler Nahinfrarot-Sensorik, Zwischenbericht zum AiF-Forschungsprojekt KF3033025, Bauhaus-Universität Weimar, 2014

[6] Inspired by: James E. Burger: Hyperspectral NIR

[7] DIN 4226 Teil 100: Gesteinskörnungen für Beton und Mörtel: Rezyklierte Gesteinskörnungen. Februar 2002

[8] Linß, E.; Anding, K.; Schnellert, T.; Ludwig, H.-M.: Identification of Construction and Demolition Waste by Using Image Processing in the Visual and Near-infrared Spectrum and Machine Learning Methods. Tagungsband der 18. iBausil, Weimar, 12.-15.09.2012

[9] Kazimova, S.: Sortierversuche mineralischer Bau- und Abbruchabfälle mittels NIR-Sensorik. Studienarbeit, Bauhaus-Universität Weimar, 2014

[10] Landmann, Müller, Ulsen, Karrasch, Linß: Chemical-mineralogical sorting of mineral construction and demolition wastes for a better recovery. Vortrag , 1st Int. Conf. on Minerals in the Circular Economy, Espoo, Finland am 28.11.2014

Authors

Dr.-Ing. Elske Linß[1], Dipl.-Ing. Mirko Landmann[2], Dr. rer. nat. Andrea Karrasch[3] and Prof. Dr.-Ing. Horst-Michael Ludwig[1]

[1]Faculty Civil Engineering, Chair for materials of building, Bauhaus-University of Weimar, Weimar, Germany

[2] IAB gGmbH, Weimar, Germany

[3] LLA Instruments GmbH, Justus-von-Liebig-Straße 9/11, 12489 Berlin

Adolphs, J., Rübner, K., Schnell, A., Prinz, C., Peplinski, B., Hempel, S.

Porenstruktur hydrothermal erhärteter Granulate aus Mauerwerkbruch

1. Einleitung

Die Herstellung hydrothermal erhärteter Granulate ist eine Möglichkeit zur Wiederverwertung von ziegelhaltigem Mauerwerkbruch, der derzeit aufgrund der heterogenen Zusammensetzung und hoher Feinanteile ein besonders hohes Verwertungsdefizit aufweist. Dabei ist die hydrothermale Erhärtung in einem Autoklav bei 200 °C und 1,6 MPa in gesättigter Wasserdampfatmosphäre eine Alternative mit geringerem Energieverbrauch im Vergleich zur thermischen Herstellung von Leichtgranulaten aus mineralischen Abfällen (Blähgranulate) oder Tonen und Schiefer (kommerzieller Blähton bzw. Blähschiefer), die bei Temperaturen von 1200-1300 °C im Drehrohrofen erfolgt [1-3]. Die Festigkeit der Hydrothermalgranulate entwickelt sich bei diesem Prozess durch die Ausbildung von Calciumsilicathydrat-Phasen (CSH), die durch die Reaktion zwischen Quarzpartikeln und hydratisiertem Kalk entstehen. Die so erzeugten Hydrothermalgranulate haben Rohdichten zwischen 1500 kg/m³ und 2000 kg/m³. Damit und auch durch andere Eigenschaften unterscheiden sie sich von den thermisch erhärteten Blähgranulaten bzw. Blähtonen. Ursache dafür ist letztendlich eine sehr unterschiedliche Gefüge- und Porenstruktur. Im vorliegenden Beitrag wird hauptsächlich über die Ergebnisse der Mikrostrukturuntersuchungen an Hydrothermalgranulaten zusammen mit ihren technologischen Eigenschaften, wie Kornfestigkeit, Rohdichte und Wasseraufnahme, berichtet.

2. Versuchsdurchführung

2.1. Materialien

Mauerwerkbruch mit einem Ziegelanteil von ca. 50 % diente als Ausgangstoff für die Herstellung der Hydrothermalgranulate. Mineralogisch besteht er hauptsächlich aus Quarz und Calcit, gefolgt von geringen Anteilen an Hämatit, Alkalifeldspat, Muskovit, Illit und Diopsid/Augit (Abb. 1 unten).

Zur Granulatherstellung wurde der Mauerwerkbruch gebrochen und auf Korngrößen kleiner 100 µm aufgemahlen. Das Mehl wurde unter Zusatz von 3-9 % Branntkalk (CaO) homogenisiert und anschließend unter Befeuchten mit Wasser zu Grüngranulaten geformt. Die Granulaterhärtung erfolgte in einem Autoklav bei 200 °C und 1,6 MPa in gesättigter Wasserdampfatmosphäre [1]. Die Hydrothermalgranulate lagen in den Korngruppen 2/4 und 4/8 mm vor. Für die Untersuchungen der Wasseraufnahme, Porosität und Mikrostruktur wurden die Granulate über einem Sieb gewaschen und anschließend bei 105 °C getrocknet.

2.2 Untersuchungsverfahren

Zur technologischen Charakterisierung der Granulate dienten die Bestimmung der Kornfestigkeit in Anlehnung an DIN EN 13055-1, Anhang A [4] mit einem Stahlzylinder mit 200 cm³ Volumen, der Rohdichte und der kapillaren Wasseraufnahme mittels Pyknometerverfahren nach DIN EN 1097-6 [5], der Wasseraufnahme unter Vakuum von 2 kPa in Anlehnung an DIN EN 1936 [6] sowie der Reindichte mittels Gaspyknometrie

mit einem Heliumpyknometer AccuPyk 1330 (Micromeritics) und der Gesamtporosität nach DIN 66137, Teil 1 und 2 [7].

Die Mineralphasen der Hydrothermalgranulate wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie bestimmt. Dazu diente ein Bruker-AXS D-5000 Diffractometer in BraggBrentano Geometrie mit einem Halbleiterdetektor und CuKα-Strahlung mit 40 kV x 30 mA. Die Analysen erfolgten in einem 2Theta-Bereich von 6° bis mindestens 50° mit einer Schrittweite von 0,02° und einer Geschwindigkeit von 40 s pro Schritt.

Ein Elektronenmikroskp XL 30 ESEM (Philips) wurde zur Untersuchung jeweils frischer Bruchflächen der Granulate eingesetzt. Das Gerät wurde im Low-Vacuum-Modus bei 80-90 Pa betrieben, so dass die Proben ohne das Aufbringen einer Leitfähigkeitsschicht im naturbelassenen Zustand gemessen wurden.

Die Porenstrukturuntersuchungen erfolgten mit Hilfe von Quecksilberporosimetrie- und Wasserdampfsorptionsmessungen. Dabei wurden die Granulate jeweils als ganze Körner ohne zusätzliches Zerkleinern eingesetzt. Die Quecksilberintrusions- und -extrusionsmessungen wurden mit einem Porosimeter Auto Pore III 9400 (Micromeritics) nach ISO 15901-1 [8] durchgeführt. Je Messung wurde ein Partikelkollektiv von etwa 15 Körnern verwendet. Die Analysen erfolgten bis zu einem Maximaldruck von 405 MPa, so dass Poren bzw. Poreneingänge mit Durchmessern von 4 nm bis zu 320 µm erfasst wurden. Die Porenvolumenverteilungen wurden nach ISO 15901-1 [8] mit Hilfe der Washburn-Gleichung mit einem Kontaktwinkel von 140° und einer Oberflächenspannung des Quecksilbers von 0.48 N/m berechnet.

Die Isothermen der Wasserdampfsorption bei 298 K wurden gravimetrisch mit einem dynamischen Dampfsorptionsmessgerät DVS (SMS London) nach DIN 66138 [9] ermittelt. Je Messung wurde ein Granulatkorn verwendet. Der erste Messzyklus einer Isotherme begann mit der Desorption bei 100 % relativer Feuchte an einer wassergesättigten Probe. Für die folgenden Messzyklen erfolgte eine Konditionierung jeweils derselben Probe im Messgerät auf 0 % relative Feuchte. Für die Auswertungen diente die Adsorptions-/Desorptionsisotherme des zweiten Messzyklus. Aus der Adsorptionsisotherme wurde die spezifische Oberfläche nach dem BET-Verfahren nach DIN ISO 9277 [10] für einen Relativdruckbereich von 0,075 bis 0,3 unter Verwendung von 0,125 nm² für den Flächenbedarf des Wassermoleküls bestimmt.

Eine weitere Auswertung erfolgte mit dem ESW-Verfahren [11-13]. Es ermöglicht die Berechnung von Oberflächenenergien und spezifischen Oberflächen direkt aus den Sorptionsisothermen ohne Annahme eines Porenmodells. Die Excess Surface Work (ESW) Φ ist definiert als Produkt aus der adsorbierten Stoffmenge n_{ads} und der Änderung des chemischen Potentials $\Delta\mu$:

$$\Phi = n_{ads} \cdot \Delta\mu \qquad (1)$$

Während einer isothermen Sorption kann die Änderung des chemischen Potentials kann angegeben werden als:

$$\Delta\mu = RT \cdot \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \qquad (2)$$

mit R als universeller Gaskonstante, T als Temperatur, p als Druck und p_0 als Sättigungsdampfdruck.

Die gemessene Isotherme kann durch die Berechnung von Φ nach Gleichung (1) und Auftragung von Φ über der adsorbierten Stoffmenge n_{ads} in eine ESW-Isotherme transformiert werden. Das ausgezeichnete Minimum der ESW-Kurve liefert als Ergebnis die Sorptionsenergie und die Lage der größten Wechselwirkung bzw. die Monoschichtkapazität. Damit werden zusätzlich Aussagen zur Stärke der Wechselwirkungen zwischen Material und Wassermolekülen und zur Monoschichtbedeckung erhalten. Zusätzlich wurde aus der adsorbierten Stoffmenge n_{mono} am Minimum der ESW-Kurve die spezifische Oberfläche A_{ESW} berechnet nach:

$$A = n_{mono} \cdot N_A \cdot A_{mol} \quad (3)$$

mit N_A als Avogadrokonstante und A_{mol} = 0.125 nm² als Flächenbedarf des Wassermoleküls.

3. Ergebnisse und Diskussion

Erhärtung und Gefügeausbildung der Hydrothermalgranulate erfolgen ähnlich dem Prozess der Kalksandsteinherstellung durch die Ausbildung von Calciumsilicathydrat-Phasen, die durch die Reaktion zwischen den Quarzpartikeln, einem Hauptbestandteil des Mauerwerkbruchs, und hydratisiertem Kalk entsprechend der Gleichungen (4) und (5) entstehen. Die Mikrostruktur der Granulate wird so einerseits durch die Verfestigung während der Grüngranulatherstellung vorgeprägt und andererseits von den CSH-Phasen geformt.

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 \quad (4)$$

$$5\,CaO + 6\,SiO_2 + 5\,H_2O \rightarrow \underbrace{Ca_5[Si_6O_{16}(OH)_2]\cdot 4H_2O}_{\text{CSH (z.B. Tobermorit)}} \quad (5)$$

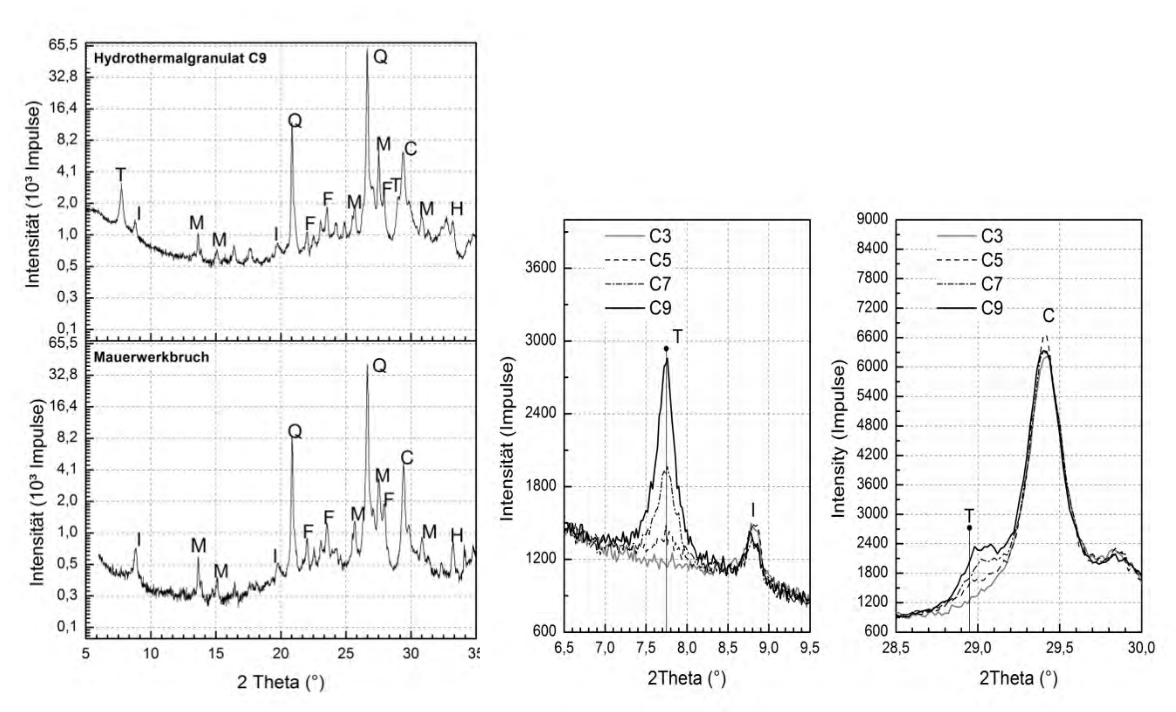
Tab. 1: Eigenschaften der Hydrothermalgranulate der Körnungen 2/4 mm und 4/8 mm mit unterschiedlichen Kalkzusätzen (Vergleichsmaterial Blähgranulat BG, Blähton BT)

Probe		CaO-Zusatz (M.-%)	Rohdichte (kg/m³)	Reindichte (kg/m³)	Gesamt-porosität (%)	Kapillare Wasserauf-nahme (%)	Wasserauf-nahme im Vak. (%)	Korn-festigkeit (MPa)
Hydrothermalgranulate	C3 2/4	3	1750	2640	33,7	18,9	n.b.	9,8
	C3 4/8	3	1790	2610	31,4	17,8	17,5	8,3
	C5 2/4	5	1790	2590	30,9	17,9	n.b.	13,4
	C5 4/8	5	1800	2550	29,4	17,6	17,4	12,5
	C7 2/4	7	1700	2600	34,6	21,1	n.b.	11,2
	C7 4/8	7	1700	2600	34,6	21,2	21,5	9,9
	C9 2/4	9	1530	2600	41,2	27,4	n.b.	6,8
	C9 4/8	9	1560	2570	39,3	26,0	26,8	6,8
Vergleich	BG 4/8	--	1410	2660	47,0	11,1	42,7	7,7
	BT 4/8	--	1390	2670	47,9	14,4	41,1	12,4

n.b. – nicht bestimmt

Entsprechend der in Tab. 1 zusammengestellten Ergebnisse verändern sich die technologischen Eigenschaften der Hydrothermalgranulate erst ab einer CaO-Dosierung von > 5 M.-%. Das lässt vermuten, dass erst ab diesem Kalkgehalt eine nennenswerte CSH-Bildung, die Mikrostruktur und Eigenschaften beeinflusst, beginnt. Die Charakteristika der beiden Korngruppen 2/4 mm und 4/8 mm sind ziemlich ähnlich, so dass für die weiterführenden Gefüge- und Porenstrukturuntersuchungen die Granulate 4/8 mm verwendet wurden.

Die Kornfestigkeiten der Hydrothermalgranulate variieren zwischen 7 bis 13 MPa. Die Granulate haben in Abhängigkeit von der zugesetzten CaO-Menge Rohdichten zwischen 1500 kg/m³ und 2000 kg/m³. Daraus ergeben sich bei jeweils ähnlichen Reindichten von etwa 2600 kg/m³ Gesamtporositäten zwischen 30 % und 40 %. Im Vergleich zu thermisch hergestellten Leichtgranulaten [14] weisen die Hydrothermalgranulate viel höhere Rohdichten und damit geringere Porositäten auf. Trotzdem zeigen sie ein deutlich stärkeres kapillares Saugen mit Wasseraufnahmen zwischen 18 % und nahezu 30 %, wobei ein proportionaler bzw. umgekehrt proportionaler Zusammenhang zur CaO-Zugabemenge und Rohdichte besteht. Auch die Wasseraufnahme unter Vakuum liefert identische Werte. So ein Zusammenhang deutet auf ein Vorliegen eines frei zugänglichen offenen Porensystems in den Granulaten hin.



T Tobermorit, I Illit, M Muskovit, Q Quarz, F Alkalifeldspat, C Calcit, H Hämatit

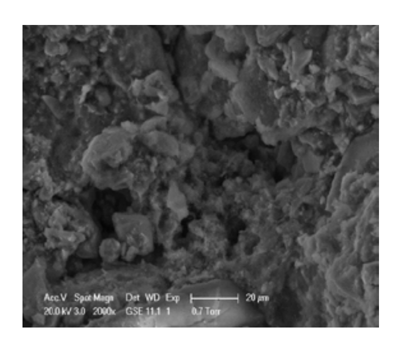
Abb. 1: Röntgenbeugungsdiagramme von Mauerwerkbruch im Vergleich zu Hydrothermalgranulat mit 9 % CaO-Zusatz

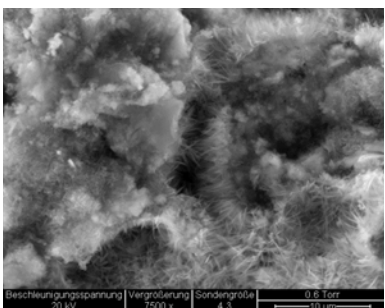
T Tobermorit, I Illit, C Calcit

Abb.2: Tobermoritreflexe aus den Röntgenbeugungsdiagrammen der Hydrothermalgranulate mit unterschiedlichem CaO-Zusatz

Wie von hydrothermal verfestigten Materialien bekannt [15-20], bilden sich Calciumsilicathydrate mit unterschiedlichem Kristallisationsgrad von röntgenamorph bis kristallin

(beispielweise Tobermorit) nebeneinander. Beim Vergleich der in Abb. 1 dargestellten Röntgendiffraktogramme des Ausgangsmaterials (Mauerwerkbruch) und der Hydrothermalgranulate ergeben sich zunächst keine deutlichen Unterschiede im Mineralphasenbestand. Erst mit CaO-Zugaben von mehr als 5 % lassen sich Reflexe von Tobermorit erkennen, wobei der Tobermoritanteil mit zunehmender CaO-Dosierung größer wird, wie die Diffraktogrammausschnitte in Abb.2 zeigen. Die eher amorphen CSH-Phasen in den CaO-armen und die nadelförmigen Tobermoritkristalle in den CaO-reichen Hydrothermalgranulaten lassen sich auch mittels ESEM-Untersuchungen nachweisen. Charakteristische Bilder zeigt Abb. 3.





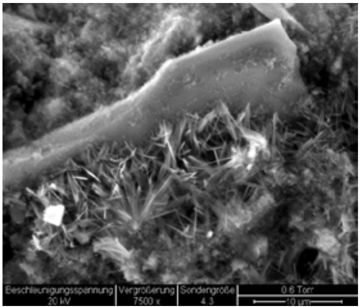
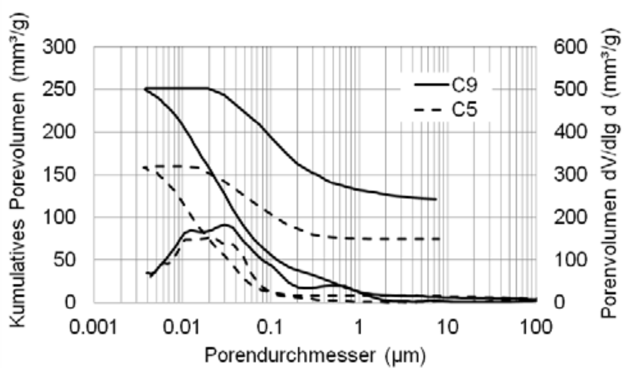


Abb. 3 ESEM-Bilder frischer Bruchflächen der Hydrothermalgranulate mit unterschiedlichen CaO-Zusätzen (links: 5 M.-% CaO, Mitte und rechts 9 M.-% CaO)

Durch die Ergebnisse der Quecksilberintrusionsmessungen kann die Mikrostruktur der Hydrothermalgranulate quantitativ bewertet werden. Typische kumulative und differentielle Porenvolumenverteilungen der Granulate mit unterschiedlich hohen CaO-Zusätzen zeigt Abb. 4. Die Hysterese zwischen Intrusions- und Extrusionskurve ist charakteristisch für das Vorliegen von CSH-Phasen [21-24]. Das Gesamtporenvolumen der Hydrothermalgranulate vergrößert sich mit abnehmender Rohdichte, d.h. mit zunehmender CaO-Dosierung, von 150 mm³/g auf 250 mm³/g. Der Hauptanteil der Poren aller Granulate zeigt eine breite Verteilung und ist kleiner als 100 nm, und 70-80 % davon sind Mesoporen mit einem Porendurchmesser kleiner 50 nm [25]. Die einzelnen Porenanteile sind, auch im Vergleich zu thermisch erzeugten Blähgranulaten und Blähton, in Abb. 5 dargestellt. Diese Ergebnisse bestätigen die aus den technologischen Kennwerten Porosität und Wasseraufnahme abgeleitete Aussage zur Mikrostruktur.



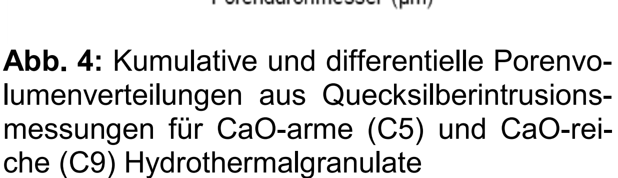


Abb. 4: Kumulative und differentielle Porenvolumenverteilungen aus Quecksilberintrusionsmessungen für CaO-arme (C5) und CaO-reiche (C9) Hydrothermalgranulate

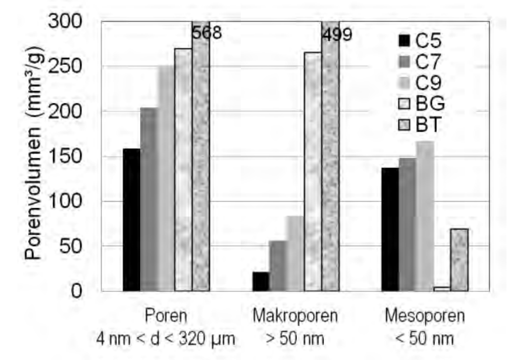


Abb. 5: Porenanteile der Hydrothermalgranulate aus Quecksilberintrusionsmessungen (Vergleichsmaterial Blähgranulat BG, Blähton BT)

Die im Wesentlichen mesoporöse Mikrostruktur der Hydrothermalgranulate kann durch die Ergebnisse der Wasserdampfsorptionsmessungen bei 298 K näher beschrieben werden. Im Gegensatz zu den thermisch hergestellten Blähgranulaten und Blähton, die nur minimale Wassermengen adsorbieren und ein nahezu hydrophobes Verhalten aufweisen [26], werden für die Hydrothermalgranulate für CSH-haltige Materialien typische Sorptionsisothermen gemessen. Das Sorptionsverhalten der Granulate unterscheidet sich in Abhängigkeit von ihrer Rohdichte. Es reagiert aber vor allem sensitiv auf das Vorliegen von eher amorphen oder kristallinen CSH-Phasen. Typische Sorptionsisothermen von Hydrothermalgranulaten mit unterschiedlich kristallinen CSH-Phasen zeigt Abb. 6. Die aus den Isothermen abgeleiteten numerischen Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt. In guter Übereinstimmung mit den technologischen Materialeigenschaften (Tab. 1) erreichen die Hydrothermalgranulate kleiner Rohdichte mit kristallinen CSH-Anteilen (CaO-reich) die höchste Wasseraufnahme von etwa 40 % und auch die größte Wasserdampfadsorptionskapazität von etwa 16 %.

Die erste Desorptionsisotherme (ausgehend von der wassergesättigten Probe) beginnt bei deutlich höheren Wassermengen als die Isothermen der nachfolgenden Messzyklen, die dann reproduzierbar sind. Dieses Verhalten tritt typischerweise bei CSH-haltigen Materialien auf, die durch ein mesoporöses Porensystemen gekennzeichnet sind und Schlitz- oder Flaschenhalsporen enthalten [27, 28]. Über die engen Porenhälse kann während der Desorption keine vollständige Entleerung der Poren stattfinden.

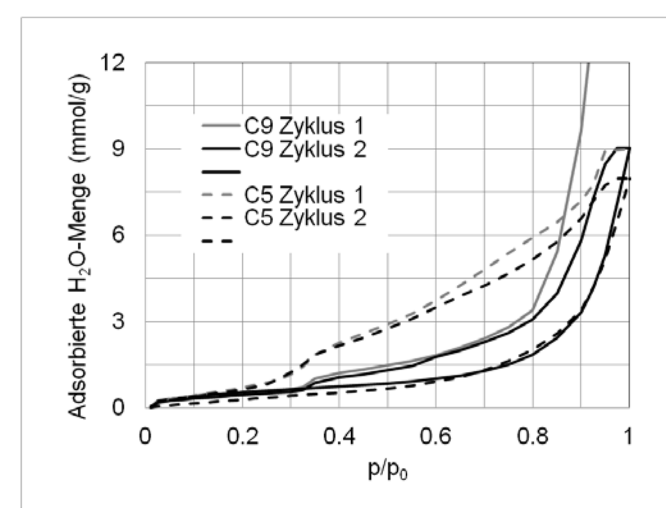


Abb. 6: Isothermen der Wasserdampfsorption bei 298 K für Hydrothermalgranulate mit vorwiegend amorphem CSH (CaO-arme Probe C5) und kristallinen Tobermoritanteilen (CaO-reiche Probe C9) (Zyklus 1 - Desorption, Zyklus 2 Adsorption/Desorption)

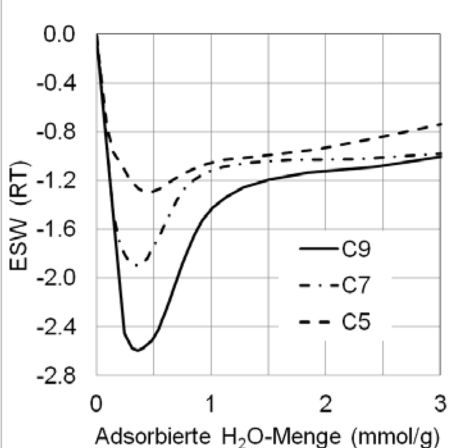


Abb. 7: ESW-Isothermen verschiedener Hydrothermalgranulate berechnet aus den Adsorptionsisothermen von Zyklus 2 der Wasserdampfsorptionsmessung

Ebenfalls charakteristisch für solche Materialien ist die große Hysterese der Adsorptions-/Desorptionsisothermen ab dem zweiten Messzyklus [24, 29-31]. Die Form der Hysterese und das zusätzlich Auftreten einer zweiten Hysterese im Niederdruckbereich werden von der Art des gebildeten CSH (amorph oder kristallin) beeinflusst. Die Granulate mit hohen CaO-Dosierungen, in denen kristallines Tobermorit vorliegt, zeigen nur eine schmale Hysterese, d.h. der Feuchtebereich, in dem die Wasseraufnahme und -abgabe stattfinden, ist enger umgrenzt. Das ist beispielsweise für Applikationen als

Feuchtespeicher- und Puffermedium besonders wichtig. Eine deutlich größere Hysterese, die fast eine Dreiecksform erreicht, weisen hingegen die hauptsächlich amorphes schichtförmiges CSH enthaltenden Hydrothermalgranulate (niedriger CaO-Zusatz) auf [24, 30, 31].

Die aus den Wasserdampfisothermen berechneten ESW-Isothermen sind für alle Hydrothermalgranulate in Abb. 7 dargestellt. Das Minimum der Sorptionsenergie Φ^*_{mono}, kann mit dem Verlust der Freiheitsgrade der Sorptivmoleküle durch die Adsorption an der Porenoberfläche beschrieben werden (Tab. 2). Die Proben mit vorwiegend amorphem CSH haben einen Verlust an Freiheitsgraden von -2 RT/2 bis -2.5 RT/2, der für eine mittelstarke Physisorption der Wassermoleküle charakteristisch ist. Die Granulate mit kristallinem Tobermorit erreichen höhere Werte von -4 RT/2 und -5 RT/2, die eine starke Physisorption kennzeichnen. Sie binden die Wassermoleküle stärker an der Porenoberfläche und erreichen dadurch offensichtlich die höhere Adsorptionskapazität. Allerdings werden für die Granulate mit höherem kristallinen CSH-Anteil die kleineren spezifischen Oberflächen gefunden, wie die relativ gut übereinstimmenden Ergebnisse aus BET- und ESW-Verfahren zeigen. Offensichtlich spielt die Sorptionsenergie und somit die Oberflächenenergie bzw. Oberflächenchemie eine größere Rolle als die reine spezifische Oberfläche. Hier könnten Untersuchungen zur Oberflächenenergie mittels der inversen Gaschromatographie vertiefte Erkenntnisse liefern. Umfangreichere Diskussionen der Porenstrukturuntersuchungen sind in [26] veröffentlicht.

Tab. 3: Ergebnisse der Wasserdampfsorptionsmessungen an den Hydrothermalgranulaten nach [26]

Probe	CaO-Zusatz (M.-%)	Max. Wasseraufnahme (%)	Adsorptionskapazität (%)	Spez. Oberfläche (BET) (m²/g)	Spez. Oberfläche (ESW) (m²/g)	ESW-Minimum (Monoschicht) (mmol/g)	ESW-Minimum (Sorptionsenergie) (RT/2)	CSH-Morphologie
C5	5	15,3	11,9	35,5	34,4	0,46	-2,6	amorph
C7	7	26,4	13,4	31,3	27,2	0,36	-3,8	kristalline Anteile
C9	9	39,0	16,3	37,6	27,3	0,36	-5,2	

4. Zusammenfassung

Die Gefüge- und Porenstruktur von Granulaten, die in einem hydrothermalen Prozess aus Mauerwerkbuch hergestellt wurden, wurde mittels Röntgenbeugung, Elektronenmikroskopie, Quecksilberporosimetrie und Wasserdampfsorption bei 298 K untersucht.

Während des hydrothermalen Prozesses bilden sich CSH-Phasen, die die beim Granulieren vorgeprägte Mikrostruktur der Granulate weiter beeinflussen. Je nach zugesetzter Kalkmenge entstehen CSH-Phasen mit unterschiedlichem Kristallisationsgrad. Als kristalline Phase wird Tobermorit identifiziert.

Die Porenstrukturuntersuchungen zeigen, dass die Hydrothermalgranulate aus einem uneinheitlichen System aus Meso- und kleinen Makroporen mit Porenweiten kleiner 100 nm bestehen. Es liegen vermutlich Schlitz- und Flaschenhalsporen vor.

Die Materialeigenschaften der Hydrothermalgranulate, wie Rohdichte, Porosität und Wasseraufnahme, lassen sich über Änderungen ihrer Mikrostruktur plausibel erklären.

Das Sorptionsverhalten der Granulate wird aber neben der Porenstruktur insbesondere auch von der Morphologie der amorphen oder kristallinen CSH-Phasen beeinflusst.

Die beschriebenen Mikrostruktureigenschaften legen eine Anwendung der Hydrothermalgranulate als Speichermedium oder Adsorptions- bzw. Puffermittel nahe. Dafür würde die tobermoritreiche Probe geringer Rohdichte die günstigsten Eigenschaften aufweisen. Das Sorptionsverhalten ist dem von Fasern, Papiern, aber auch Tonen relativ ähnlich [32]. Im Hinblick auf solche Einsatzgebiete muss in Folgestudien vor allem die Granulatzusammensetzung (Ca/SiO_2-Verhältnis) optimiert werden, um die gewünschte Mikrostruktur gezielt und reproduzierbar erzeugen zu können. Gleichzeitig könnte der zugesetzte Branntkalk durch einen kalkreichen Reststoff ersetzt werden.

Dank

Die Herstellung und technologische Charakterisierung der Hydrothermalgranulate erfolgte im Rahmen des Forschungsprojekts „Aufbaukörnungen“, das durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) gefördert wurde.

Literatur

Die Literaturliste ist in der Langfassung des Beitrags auf dem Datenträger enthalten.

Autoren:

Dr. Jürgen Adolphs juergen.adolphs@porotec.de
Porotec GmbH
Niederhofheimer Str. 55a
65719 Hofheim/Ts.

Dr. Katrin Rübner, Carsten Prinz, Dr. Burkhard Peplinski katrin.ruebner@bam.de
BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
Unter den Eichen 87
12205 Berlin

Dipl.-Ing. Alexander Schnell alexander.schnell@uni-weimar.de
Bauhaus-Universität Weimar
Coudraystr. 7
99423 Weimar

Dipl.-Ing. Simone Hempel Simone.Hempel@tu-dresden.de
Technische Universität Dresden
Georg-Schumann-Str. 7
01187 Dresden

Souche,J.-C., Salgues, M., Devillers, P., Garcia-Diaz, E.

Influence of initial saturation degree of recycled aggregates on fresh cement paste characteristics : consequences on recycled concrete properties

1. Introduction

In the context of sustainable development, the reuse of construction and demolition waste is necessary to conserve nonrenewable natural aggregate resources and to unclog disposal sites to manage the waste. The aim of the French national program RECYBETON is to break the scientific barriers relative to the use of recycled aggregates into concrete [1].

Indeed, recycled aggregates are composed of two parts: the natural aggregates of the first generation concrete and the mortar that adheres to its surface. The fraction of mortar varies between 20 and 60% according to size of aggregates. Thus, recycled aggregates have a lower density than natural aggregates (2240 to 2420 kg/m3 for 4/8 mm gravels and for 2330 to 2490 kg/m3 for 16/32 mm gravel [2], [3]) and are more porous [4], [5], [6], [7]. The quality of the initial aggregate and the old mortar conditions the characteristics of recycled concrete [5], [8], [9], [10].
This article aims to characterize recycled aggregate properties, in particular, their absorption capacity according to its initial saturation and environmental conditions like a severe drying. The assessment and the understanding of hydric transfers between recycled aggregates and cement paste during time with or without drying is proposed. This study concludes the impact of recycled aggregates on concrete behavior in terms of workability and mechanical strengths.

2. Experimental program

2.1. Water

The recycled aggregates used in this study comes from the French national program RECYBETON [1] and have an important water absorption capacity, from 5,6 to 5,8 % for 4-10 and 10-20 fractions [11]. The water absorption of aggregates is a key parameter in concrete mix design. Moreover, to formulate recycled concretes, aggregates can be partially or totally saturated. Thus, the use of recycled aggregates in concrete modifies the available water in time. To clarify these exchanges in water into fresh concrete, some notions are required.

First, the pre-saturation water (W_{ps}) corresponds to the amount of water in the aggregates before mixing. The additional water (W_{ad}) is the complementary water introduced in the mixer. The absorption water (W_{abs}) is the water corresponding to saturated aggregates at nominal absorption, dried in surface, (SSD) state. The water available for cement hydration is called the efficient water (W_{eff}). Finally, the total water (W_{tot}) introduced in the mix is equal to $W_{tot} = W_{abs}(A) + W_{eff} = W_{ps} + W_{ad.}$

In experimental tests, two pre-saturation levels are carried out: some aggregates are completely saturated (1 A) plus 1 % corresponding to 1.2 A and others have a half of nominal absorption equal to 0.5 A. The total water (W_{tot}) is not constant.

2.2. Raw materials

Two families of concrete have been studied [1]: one for building applications called B and one for civil engineering applications called GC with different water/cement ratios (w/c) respectively equal to 0.6 and 0.45. Natural aggregates are used to obtain control samples (BN and GCN) while a mix of dry natural sand (nominal absorption 1%) and recycled coarse aggregates are used to formulate recycled concrete (BR and GCR) according to Tab.2. As previously said, recycled aggregates have an important absorption capacity. Thus, in this study, recycled aggregates are pre-saturated at 0.5A or 1.2A (cf table 1). The additional water (W_{ad}) is constant.

Tab.1:
Studied concretes

Concrete designations	Strength class	Pourcentage of recycled aggregates (%)	Pre-saturation state of recycled aggregates
BN	C25-30	Sand 0 - Gravel 0	natural aggregates are dried in the mixer
BR 1.2A		Sand 0 - Gravel 100	1.2A (SSD + 1%)
BR 0.5A			0.5A (50% SSD)
GCN	C35-45	Sand 0 - Gravel 0	-
GCR 1.2A		Sand 0 - Gravel 100	1.2A (SSD + 1%)
GCR 0.5A			0.5A (50% SSD)

The different types of concrete are formulated with Portland cement CEM II/A-L 42,5 N from Rochefort in France. The different tested formulations are summed up in Tab.2.

Tab.2:
B (C25/30) and GC (C35/45) concrete mix design

Constituents (Kg/m^3)	BN	BR 1.2A	BR 0.5A	GCN	GCR 1.2A	GCR 0.5A
Holcim cement CEM II/A-L 42,5 N	270	282	282	299	336	336
Limestone fillers	45	31	31	58	53	53
Sand 0/4	780	806	806	771	782	782
Gravel 4/10	266	-	-	264	-	-
Recycled gravel 4/10	-	163	163	-	158	158
Gravel 6,3/20	820	-	-	810	-	-
Recycled gravels 10/20	-	701	701	-	682	682
Superplasticizer	1.35	1.40	1.40	2.10	2.18	2.18
Initial efficient water	166	174	174	151	156.8	156.8
Pre-saturation water of recycled gravel 4/10	-	10.76	4.56	-	10.43	4.42
Pre-saturation water of recycled gravel 10/20	-	47.67	20.33	-	46.38	19.78

2.3. Test conditions

Tests are carried out in endogenous conditions or under desiccation. In the second case, the ventilated bench-testing developed by Mbemba-kiele [12] was adapted to simulate severe drying (8 m/s or 26 km/h). The room temperature is regulated at 20°C ± 2 °C.and in hygrometry at 50 % RH ± 4 %.

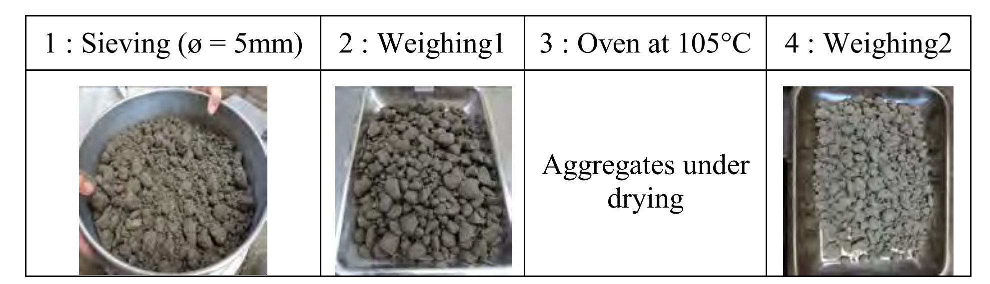
Fig.1: Ventilated bench-testing, front view and general overview

2.4. Tests

2.4.1. Water content of aggregates

The purpose of these tests is to evaluate hydric transfers between recycled aggregates and cement paste over time with and without drying. The experimental protocol is inspired of Bello's work [13] on lightweight aggregates and is shown in Figure 2.

After mixing, concrete is stored under endogenous or desiccation conditions. On some dates, two liters of concrete are manually sieved through a 5 mm sieve in order to separate cement paste from coarse recycled aggregates. The wet aggregates are weighted and dried in an oven for two hours. Once aggregates are dried and cooled, they are weighed again.



1 : Sieving (ø = 5mm)	2 : Weighing1	3 : Oven at 105°C	4 : Weighing2
		Aggregates under drying	

Fig.2: test protocol to measure water in coarse recycled aggregates during time

2.4.2. Rheological behavior of fresh concrete

The workability of fresh concrete is evaluated according to NF EN 206-1. The six types of concrete are stored under endogenous conditions for the two first hours of hydration since several slump tests are done in order to evaluate the concrete stiffening over time.

3. Results and discussion

3.1. Evaluation of hydric transfers between aggregates and cement paste

Carried out tests provide recycled aggregates water content over time under endogenous and drying conditions. Results for BR are in Fig.3 and Fig.4. The behavior of recycled aggregates depends on its initial saturation state. On one hand, initial unsaturated aggregates absorb water while being mixed to reach its nominal absorption according to Fig.3. This water absorption can last up to 30 minutes after mixer exit. On the other hand, initial saturated aggregates don't absorb any water because of their high initial water content, according to Fig.3.

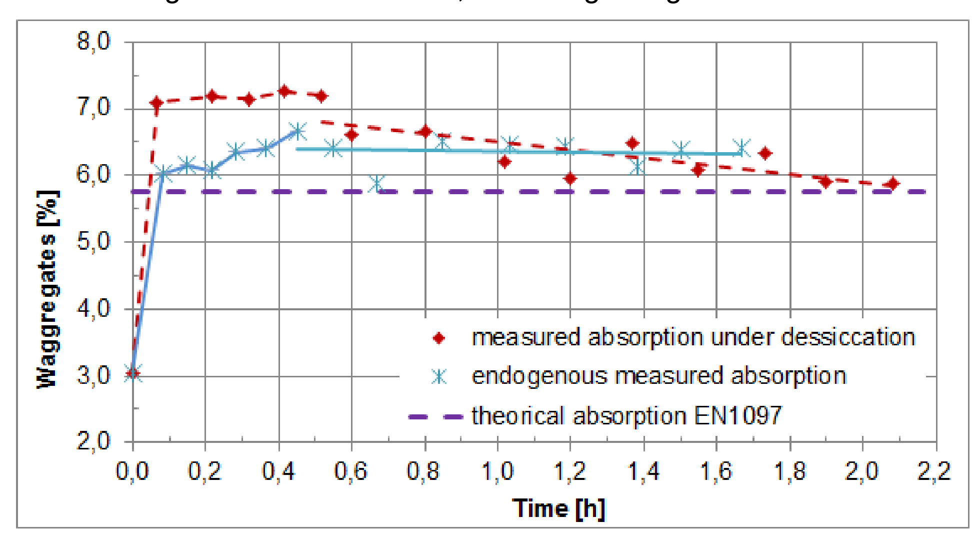


Fig.3: water absorption of concrete BR0.5A under drying and endogenous conditions

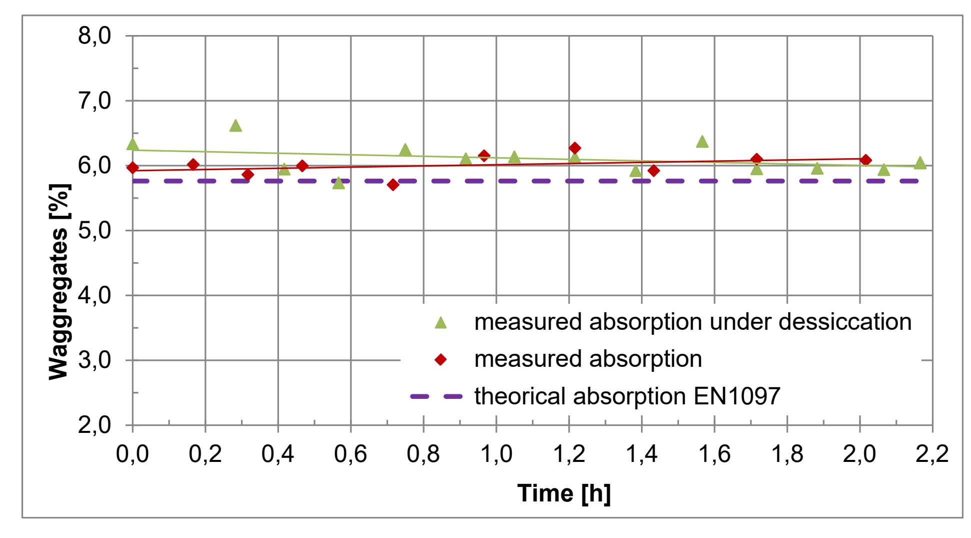


Fig.4: water absorption of concrete BR1,2 under drying and endogenous conditions

Nevertheless, after this first absorption phase, under severe wind conditions, aggregates from BR0.5A release water by lack of water in concrete (Fig.3). The high evaporation water flow, around 1,08 Kg/m²/h, [14], takes water in the concrete, simultaneously in the cement paste and in the recycled aggregates, according to Fig.5. Endogenous conditions (BR0,5A) or excess water (BR1.2A even under wind) do not highlight this water transfer.

From these first results, volumic water variation in aggregates, cement paste and concrete seem interesting to follow, especially for BR0.5A concrete under dessiccation. On Fig.5, different phases appear :

- For concrete, as soon as the desiccation begins (0,12 h), the concrete loses water, all throughout the test,
- For the cement paste and the aggregates :
    - from the beginning, up to 0,5 h, cement paste wich is full of water provides water to unsaturated aggregates until they reach their nominal absorption,
    - Then over 0,5 h, because of the wind, concrete loses water from both cement paste and recycled aggregates.

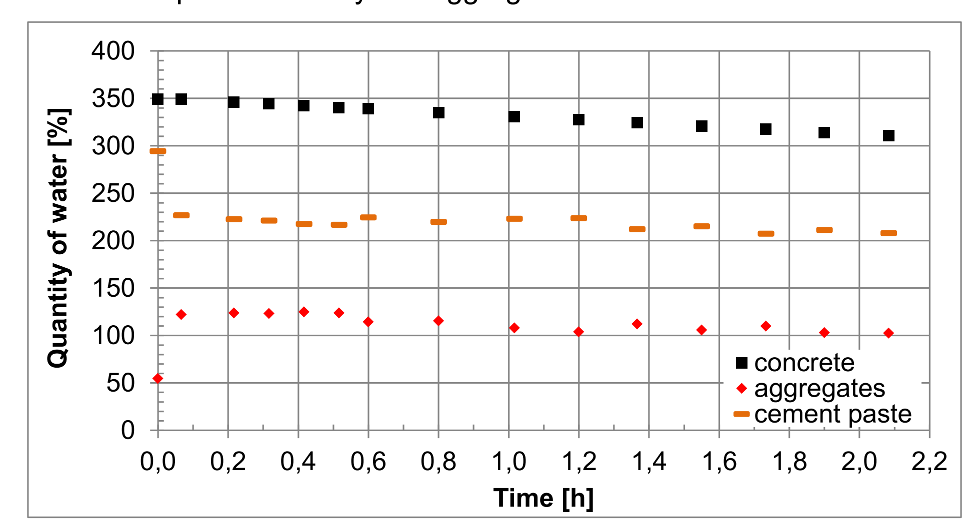


Fig.5: volume variations of water in concrete, cement paste and recycled aggregates over time, BR0,5A.

Dealing with the GCR1,2A and GCR0,5A under drying and endogenous conditions, the results show the same water transfer between cement paste and aggregates throughout the test period.

For BR0,5A and GCR0,5A concretes, under wind, the recycled coarse aggregates appear to act as a “water tank“ for cement paste of the concrete under severe drying conditions.

3.2. Workability of the fresh concrete

Slump test results presented in Tab.3 underline the effect of initial W/C ratios on initial slump values.

Tab.3:
slump test variation during time of concretes

Slump test values (cm)	BR 1,2A	BR 0,5A	GcR 1,2A	GcR 0,5A
Mixer exit (t_0)	21,5	18	20	17
t_0 + 10mn	19,5	16,4	16,2	2,5
t_0 + 60mn	17	5,9	6	0,5

Considering initial slump values, results highlight the recycled aggregate absorption effect. Indeed, concrete with unsaturated recycled aggregates have a lower initial slump than BR1,2A and GcR1,2A. The water absorption in the cement paste due to the unsaturated recycled aggreggates leads to a fall of the W_{eff}/C ratio and a workability loss [15], [16], [17].

However, during the first 10 minutes, the saturation state of recycled aggregates has a light impact on the slump test values for BR1,2A, BR0,5A, GcR1,2A concrete.

At this time, hydric transfers between aggregates and cement paste are mostly ended and the ageing of cement paste controls the slump variation.

For GCR0,5A concrete, the recycled aggregate absorption probably involves a strong decrease of the slump test value during the first ten minutes.

3.3. Effect of recycled aggegates on concrete strengths

The uniaxial compressive strength results for 28 days of hardening are reported in Fig.6 and Fig.7.

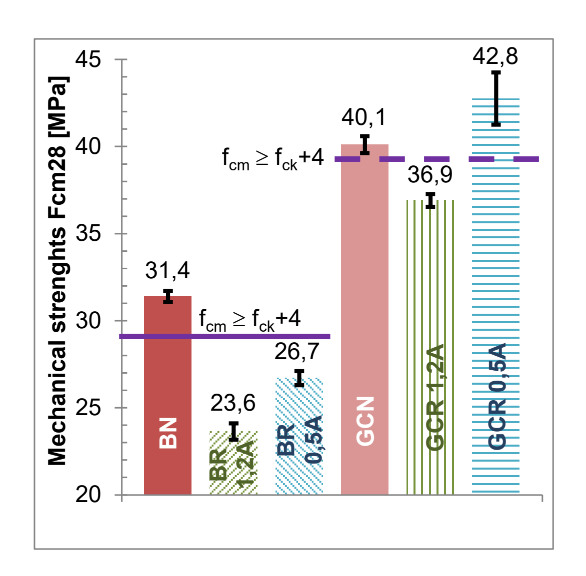


Fig.6: Concrete mechanical strength after 28 days

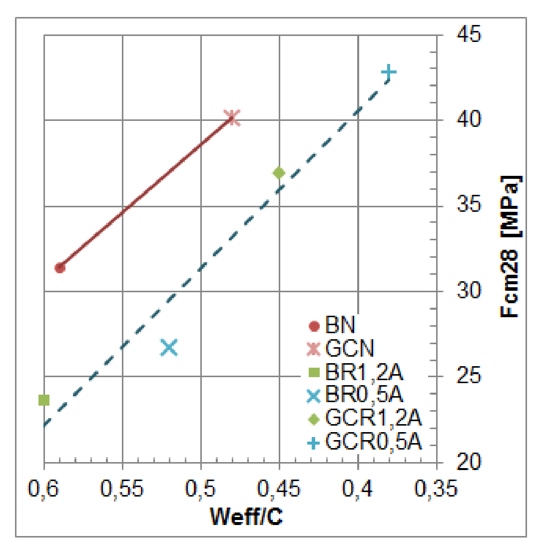


Fig.7: Concrete mechanical strength bases on the W_{eff}/C ratio

Fig.6 shows a drop in the compressive strengths for recycled concrete compared to reference ones in accordance with numerous authors, [18], [19]. Furthermore, concrete wich uses unsaturated recycled aggregates (BR0,5A and GCR0,5A) has always better compressive strengths than BR1,2A and GC1,2A (around 15% higher).

The improvement of mechanical properties can be explained by the change in W_{eff}/C of recycled concretes due to absorption capacity of recycled aggregates. In the mixer, the aggregates absorb water in the cement paste and the W_{eff}/C ratio goes down (Tab.4). The recycled concrete GC0,5A has a better compressive strength than the natural concrete GCN (+ 6,7 %). This rise can be associated to the W_{eff}/C loss (tab.4) or the higher cement quantity (Tab.2) according to [2] and [17].

Tab.4:
W_{eff}/C ratio variation to and from the mixer

W_{eff}/C ratio	BR1,2A	BR0,5A	GCR1,2A	GCR0,5A
To the the mixer	0,6	0,6	0,45	0,45
From the mixer	0,6	0,52	0,45	0,38

According to the relationships between concrete mechanical strengths and initial W_{eff}/C (fig 7), it will be possible to calculate Ferret (k_g) and Bolomey (k_b) coefficients for natural and recylcled coarse aggregates (Tab.5).

Tab.5:
Feret and Bolomey coefficient for natural and recycled aggregates

	Natural concrete	Recycled concrete
k_g	5	$4{,}6 \pm 0{,}2$
k_b	0,52	$0{,}48 \pm 0{,}1$

The range of order of these coefficients are correct. For example, a 10/20 lambstone gravel has a K_b value about 0,6. It highlights that the recycled coarse aggregate have slightly weakened mechanical characteristics than natural ones.

4. Conclusions

In this paper, the effect of the intial saturation degree of recycled aggregates on hydric transfers between cement paste and recycled aggregates, on concrete workability and on concrete mechanical strengths has been studied.

1 – Water transfers inside concrete are measured. Unsaturated recycled aggregates (0.5A in this study) mainly take water from cement paste during mixing to reach their nominal absorption contrary to saturated recycled aggregates which remain full of water. Under severe drying conditions, recycled aggregates can release water to cement paste.

2 – Due to the absorption capacity of recycled aggregates, W_{eff}/C changes in time when aggregates are initially unsaturated. This loss of water in the paste has direct consequence on concrete workability.

3 – Generally, concrete with 100 % recycled coarse aggregates are less resistant than natural concrete. However, when recycled aggregates are initially unsaturated, the decrease of W_{eff}/C associated to an higher cement quantity can increase the mechanical resistance of recycled concrete. Because of the change in W_{eff}/C, concrete with partially saturated aggregates has better mechanical properties than the ones with saturated aggregates.

This study will go further with an evaluation of the impact of the intial saturation degree of recycled aggregates on plastic shrinkage and early age cracking.

References

[1] *PN RECYBETON, "(RECYclage complet des BETONs*)," 2011.

[2] T. C. Hansen, "*Recycling of demolished Concrete and Masonry*," 1992.

[3] M. Sanchez de Juan and P. Alaejos Gutierrez, "*Influence of attached mortar content on the properties of recycled concrete aggregate*," in *RILEM Conf on the Use of Recycled materials in building and Structures*, 2004, no. 1, pp. 0–9.

[4] M. Etxeberria larranaga, "*Experimental study on microstructure and structural behaviour of recycled aggregate concrete*," Universitat Politecnica de catalunya, 2004.

[5] J. Brito and F. Alves, "*Concrete with recycled aggregates: the Portuguese experimental research*," *Mater. Struct.*, vol. 43, no. S1, pp. 35–51, Apr. 2010.

[6] D.-T. DAO, "*(Multi-) recyclage du béton hydraulique,*" Ecole Centrale de Nantes, 2012.

[7] M. Pepe, "*A conceptual model to design recycled aggregate concrete for structural applications*," Universita degli studi di Salerno, 2014.

[8] C.-S. Poon and D. Chan, “*The use of recycled aggregate in Hong Kong*,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 50, pp. 293–305, 2006.

[9] X. Li, “*Recycling and reuse of waste concrete in China*,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 53, no. 1–2, pp. 36–44, Dec. 2008.

[10] M. Chakradhara Rao, S. K. Bhattacharyya, and S. V. Barai, “*Influence of field recycled coarse aggregate on properties of concrete*,” *Mater. Struct.*, vol. 44, no. 1, pp. 205–220, May 2010.

[11] T. Sedran, “*Mise au point des formules de béton de référence*,” 2013.

[12] E. Mbemba-kiele, “*Influence du vent et de la cure sur le comportement des bétons au très jeune âge*,” Ecole centrale de Nantes, 2010.

[13] L. Bello, “*Mise au point d’une méthodologie pour formuler de nouveaux bétons légers autoplaçants durables*,” Ecole des Mines d’Alès - Ecole Doctorale I2S Mécanique et Génie civil, 2014.

[14] ACI305R-91, *ACI Manual on concrete practice part 2 “Construction practices and inspection pavements.”* 1999.

[15] S. Kou, “*Reusing recycled aggregates in structural concrete,*” The Hong Kong Polytechnic University, 2006.

[16] P. C. Yong and D. C. . Teo, “*Utilisation of Recycled Aggregate as Coarse Aggregate in Concrete*,” *UNIMAS E-Journal Civ. Eng.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–6, 2009.

[17] J. Xiao, W. Li, Y. Fan, and X. Huang, “*An overview of study on recycled aggregate concrete in China (1996–2011)*,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 31, pp. 364–383, Jun. 2012.

[18] C. S. Poon, Z. H. Shui, L. Lam, H. Fok, and S. C. Kou, “*Influence of moisture states of natural and recycled aggregates on the slump and compressive strength of concrete,*” *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. 1, pp. 31–36, Jan. 2004.

[19] S. Kou, C. Poon, and M. Etxeberria, “*Cement & Concrete Composites Influence of recycled aggregates on long term mechanical properties and pore size distribution of concrete,*” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 33, no. 2, pp. 286–291, 2011.

Authors:

pHD student-Ing. Jean-Claude Souche jean-claude.souche@mines-ales.fr
Centre des Matériaux de Mines d’Alès (C2MA)
Rue Jules Renard
30100 Alès

Dr.-Ing. Marie Salgues marie.salgues@mines-ales.fr
Centre des Matériaux de Mines d’Alès (C2MA)
Rue Jules Renard
30100 Alès

Dr Philippe Devillers philippe.devillers@montpellier.archi.fr
Ecole Nationale Supérieure d’Architecture de Montpellier (ENSAM)
179 rue de l’Espérou
34093 Montpellier

Pr.-Ing. Eric Garcia-Diaz eric.garcia-diaz@mines-ales.fr
Centre des Matériaux de Mines d’Alès (C2MA)
Rue Jules Renard
30100 Alès

Seidemann, M., Müller, A., Ludwig, H.-M.

Gezielt carbonatisierte Altbetonrezyklate als Gesteinskörnung im Beton

1. Einleitung

Mit Beginn der Industrialisierung kam es zu einem Anstieg der CO_2-Emissionen, der sich über die folgenden Jahrzehnte bis zur Gegenwart stetig fortsetzte, was wiederum zu einer Erhöhung der CO_2-Konzentration in unserer Atmosphäre führte. Mit den aktuellen Zielen der Bundesregierung, den CO_2-Ausstoß bis 2020 um 40 % im Vergleich zu 1990 zu senken, rückt die stoffliche Nutzung von CO_2 weiter in den Mittelpunkt der Forschung.

Beton ist nach Wasser der Rohstoff, der von uns Menschen am meisten verbraucht wird. Dies führt wiederum zu einem nicht unerheblichen Materialstrom von Betonbruch in den anfallenden Bauabfällen. Da sich in unserer Gesellschaft der Gedanke der Nachhaltigkeit immer mehr ausprägt und sich eine Knappheit aller Ressourcen abzeichnet, gewinnt die hochwertige Wiederverwendung von Betonschutt zunehmend an Bedeutung. Die vergleichsweise schlechte Performance von Altbetonrezyklaten gegenüber primärer Gesteinskörnung muss über weitere Verfahrensschritte verbessert werden.

Die in der Praxis angewendeten Recyclingprozesse für Altbeton verfolgen das Ziel, den Zementstein von der ursprünglichen Gesteinskörnung zu trennen. Da eine vollständige Trennung mit den am Markt verfügbaren Aufbereitungstechniken nicht möglich ist, besteht die rezyklierte Gesteinskörnung aus primärer Gesteinskörnung und anhaftendem Zementstein. Dies führt zu einer Erhöhung der Gesamtporosität der sekundären Gesteinskörnung gegenüber der primären Gesteinskörnung.

Im Rahmen mehrerer Forschungsarbeiten wurde an der Bauhaus-Universität Weimar untersucht, wie durch gezielte beschleunigte Carbonatisierung die Qualität von Altbetonrezyklaten verbessert und gleichzeitig dauerhaft CO_2 gespeichert werden kann. Dabei soll ein Maximum an CO_2 im Kapillarporensystem gebunden werden, was dann zu einer Abnahme der Porosität führt und gleichzeitig zu einer Steigerung der Festigkeit der Rezyklate. Mit der Verwendung von gezielt carbonatisierten Altbetonrezyklaten als Gesteinskörnung im Beton, kann es zu einer Verbesserung der Eigenschaften kommen und so mit dem positiven Effekt der dauerhaften Einbindung von Kohlendioxid kombiniert werden.

In einem weiteren Schritt wurde mit dem rezyklierten bzw. carbonatisierten rezyklierten Material Betone hergestellt und bezüglich ihrer Frisch- und Festbetoneigenschaften charakterisiert und im Vergleich miteinander bewertet.

2. Gezielte Carbonatisierung rezyklierter Gesteinskörnung

Diffundiert CO_2 in die Betonoberfläche ein, so kommt es zu einer chemischen Reaktion mit den Zementsteinphasen. Der Stofftransport von CO_2 wird dabei durch die

Kapillarporen im Zementsteingefüge realisiert. Durch den Feuchtigkeitsfilm an der Porenwandung in der Zementsteinmatrix löst sich CO_2 und es kommt zur Bildung von Kohlensäure. Diese dissoziiert in einem weiteren Schritt in ihre Ionen. Parallel dazu kommt es zur Dissoziation von Calciumhydroxid im Porenwasser, welches bei der Hydratation von Zement entstanden ist. In der nächsten Phase reagieren die Ionen miteinander und es kommt zur eigentlichen Carbonatisierung. Dabei entsteht Calciumcarbonat, welches in den Kapillarporen der Zementsteinmatrix auskristalisiert. Darüber hinaus kommt es zu einer Carbonatisierung der Alkalihydroxide. Desweiteren können auch die CSH-Phasen carbonatisieren [1], dies hängt jedoch stark von ihrer Morphologie, der chemischen Zusammensetzung und der CO_2-Konzentration ab [2].

Damit eine gezielte Carbonatisierung möglich war, wurde die rezyklierte Gesteinskörnung in einem Rohrreaktor bei Atmosphärendruck und einem definierten CO_2-Gasgemisch behandelt. Die Verweilzeit und die CO_2-Konzentration konnten dabei im durchströmten Rohrreaktor beliebig variiert werden. Die bei den Versuchen eingestellte CO_2-Konzentration von 20 Vol.-% und einer Bewitterungstemperatur von 100 °C ist mit realen Kraftwerksabgasen vergleichbar. Nach dem Aufenthalt und der damit verbundenen gezielten Carbonatisierung der rezyklierten Gesteinskörnung im Rohrreaktor liegt eine carbonatisierte rezyklierte Gesteinskörnung vor, die eine Veränderung der physikalischen Eigenschaften aufweist, gegenüber von unbehandelter rezyklierter Gesteinskörnung.

3. Versuchsdurchführung und Ergebnisse

3.1. Charakterisierung der rezyklierten Gesteinskörnung

Damit eine Beurteilung der gezielten Carbonatisierung der rezyklierten Gesteinskörnungen erfolgen konnte, wurden verschiedene Untersuchungen der unbehandelten und behandelten Gesteinskörnung durchgeführt. Die Tabelle 1 zeigt die ermittelten Kernfeuchten für alle Korngruppen in Anlehnung an die DIN EN 1097-6.

Tab.1: Kernfeuchten der rezyklierten und rezyklierten, carbonatisierten Gesteinskörnung

Zementart	Korngruppe	Gesteinskörnung	Kernfeuchte [M.-%]
CEM I 42,5 N	2/4	nicht carbonatisiert	5,7
		3h carbonatisiert	4,9
	4/8	nicht carbonatisiert	5,0
		3h carbonatisiert	4,5
	8/16	nicht carbonatisiert	4,0
		3h carbonatisiert	3,4
CEM III/A 42,5 N-NA	2/4	nicht carbonatisiert	5,7
		3h carbonatisiert	5,3
	4/8	nicht carbonatisiert	4,8
		3h carbonatisiert	4,5
	8/16	nicht carbonatisiert	4,7
		3h carbonatisiert	4,4

Die unterschiedlichen Feuchtegehalte zeigen, dass es durch die gezielte Carbonatisierung zu einer Reduzierung der Wasseraufnahme kommt. Insgesamt deutet dies auf eine Verringerung der Porosität in der Zementsteinmatrix hin, was wiederum die Permeabilität gegenüber Flüssigkeiten herabsetzt. Der Rückgang der Wasseraufnahme ist bei carbonatisiertem Portlandzementbeton stärker ausgeprägt, als bei carbonatisiertem Hochofenzementbeton.

Inwieweit sich die Rezyklatdichten und die daraus errechneten Porositäten nach der gezielten Carbonatisierung verändert haben, zeigt die Tabelle 2.

Tab.2: Kernfeuchten der rezyklierten und rezyklierten, carbonatisierten Gesteinskörnung

Zementart	Korngruppe	Gesteinskörnung	Rohdichte [kg/m³]	Reindichte [kg/m³]	Porosität [%]
CEM I 42,5 N	2/4	nicht carbonatisiert	2,24	2,87	22,0
		3h carbonatisiert	2,27	2,81	19,2
	4/8	nicht carbonatisiert	2,34	2,84	17,6
		3h carbonatisiert	2,40	2,83	15,2
	8/16	nicht carbonatisiert	2,39	2,84	15,8
		3h carbonatisiert	2,42	2,83	14,5
CEM III/A 42,5 N-NA	2/4	nicht carbonatisiert	2,29	2,85	19,6
		3h carbonatisiert	2,32	2,85	18,6
	4/8	nicht carbonatisiert	2,35	2,84	17,3
		3h carbonatisiert	2,39	2,83	15,5
	8/16	nicht carbonatisiert	2,42	2,81	13,9
		3h carbonatisiert	2,49	2,82	11,7

Innerhalb aller Korngruppen kommt es zu einem Anstieg der Rohdichte nach der Behandlung der Rezyklate. Gleichzeitig verringert sich die Porosität der behandelten Gesteinskörnung. Dies legt den Schluss nahe, dass durch die Beaufschlagung mit CO_2 eine Carbonatisierung in der Zementsteinmatrix stattgefunden haben muss, die das Gefüge verdichtet hat.

Da die angegebenen Porositäten errechnete Werte darstellen, wurde das Porenvolumen und die Porengrößenverteilung für die Korngröße 4/8 nochmals mit der Quecksilberdruckporosimetrie bestimmt. Die Tabelle 3 und die Abbildung 1 und 2 bilden die daraus gewonnenen Ergebnisse ab.

Tab.3: Porosität (Quecksilberdruckporosimetrie)

Zementart	Gesteinskörnung	Porosität [%]
CEM I 42,5 N	nicht carbonatisiert	14,6
	3h carbonatisiert	10,2
CEM III/A 42,5 N-NA	nicht carbonatisiert	15,2
	3h carbonatisiert	15,7

Die Ergebnisse der Quecksilberdruckporosimetrie belegen, dass der anhaftende Portlandzementstein nach der gezielten Carbonatisierung eine geringere Porosität aufweist. Es kommt hier zu einer Abnahme des Gesamtporenvolumens von 14,6 % auf 10,2 %. Abbildung 1 stellt die Veränderung des Kapillarporenvolumes durch die gezielte Carbonatisierung dar.
Bei der Carbonatisierung von Hochofenzementstein kommt es zu keiner Reduzierung des Gesamtporenvolumens. Der im Zement vorhandene Hüttensandanteil führt nur zu einer geringen Reduktion des Kapillarporenvolumens, wie in Abbildung 2 ersichtlich ist.

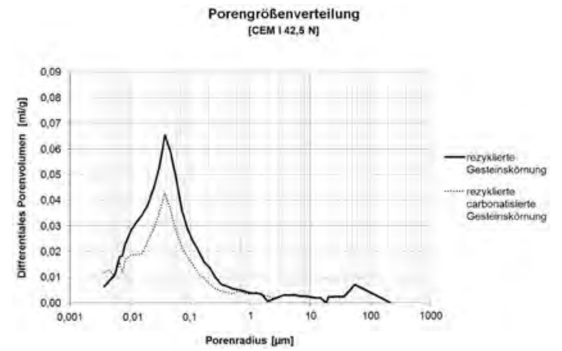


Abb.1: Differentiales Porenvolumen von rezyklierter und carbonatisierter rezyklierter Gesteinskörnung (CEM I 42,5 N)

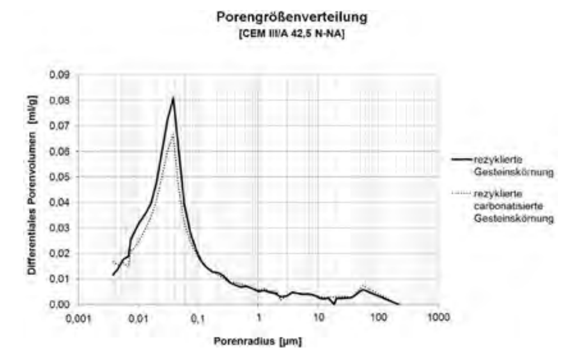


Abb.2: Differentiales Porenvolumen von rezyklierter und carbonatisierter rezyklierter Gesteinskörnung (CEM III/A 42,5 N-NA)

Die Abbildung 1 bringt zum Ausdruck, dass die Abnahme der Porosität im Bereich der Porenradien 10 nm bis 5 µm erfolgt ist. In diesem Bereich befinden sich die Kapillarporen. Die Kapillarporosität wird für den Portlandzementstein durch die Carbonatisierung verringert, da die neu entstandenen Phasen ein größeres Volumen einnehmen als die ursprünglichen Zementsteinphasen. Das bedeutet, dass es durch die Behandlung zu einer Reduzierung der Kapillarporosität gekommen ist. Dies wiederum wirkt sich maßgebend auf die Druckfestigkeit des Zementsteins aus, da die Kapillarporosität ein wesentlicher Einflussfaktor für die Druckfestigkeit ist [3].

Bei der Carbonatisierung der Hochofenzementsteinmatrix kommt es zu einer geringen Reduktion von Kapillarporen. Der Rückgang der Porosität erfolgt hauptsächlich im Bereich sehr kleiner Radien. Bei der Hydratation des Hochofenzementes entsteht verhältnismäßig wenig Portlandit, was zur Folge hat, dass es bei der gezielten Carbonatisierung sehr schnell zur Umwandlung der CSH-Phasen kommt. Die dabei entstehenden Phasen bilden ein amorphes Kieselgel und die dadurch gebildeten Poren, sind gröber als die ursprünglich vorhandenen. Folglich kommt es zu einer Verschiebung der Porengrößenverteilung zu größeren Porenradien.

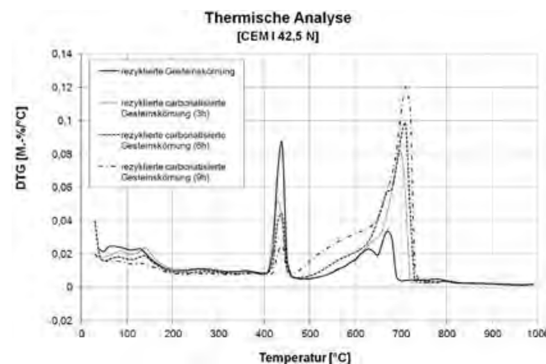


Abb.3: Thermische Analyse von rezyklierter und carbonatisierter rezyklierter Gesteinskörnung (CEM I 42,5 N) (DTG-Differenz-Thermogravimetrische Kurve)

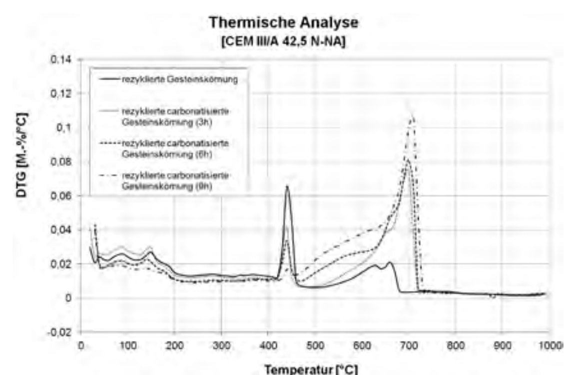


Abb.4: Thermische Analyse von rezyklierter und carbonatisierter rezyklierter Gesteinskörnung (CEM III/A 42,5 N-NA) (DTG-Differenz-Thermogravimetrische Kurve)

Die thermischen Analysen in Abbildung 3 und 4 zeigen bei der rezyklierten und carbonatisiert rezyklierten Gesteinskörnung zwei ausgeprägte Peaks in den Verläufen der DTG-Kurven. Der erste Peak befindet sich bei ca. 430 °C. In diesem Temperaturbereich kommt es zur Dehydratation des Portlandits ($Ca(OH)_2$). Der zweite Peak liegt bei ca. 650 bis 700 °C. Hier ist im Verlauf der thermischen Analyse eine deutliche Massenänderung der Probe ersichtlich, was auf die Zersetzung von Carbonat ($CaCO_3$) zu Calciumoxid und Kohlendioxid zurückzuführen ist. Es kommt in diesem Temperaturbereich zur Abspaltung von Kohlendioxid [4], [2]. Aus den Ergebnissen geht hervor, dass es durch die gezielte Carbonatisierung der rezyklierten Gesteinskörnung zu einer Umwandlung von Calciumhydroxid zu Calciumcarbonat kommt. In der carbonatisierten rezyklierten Gesteinskörnung kommt es gegenüber der unbehandelten Gesteinskörnung zu einem deutlichen Anstieg des Calciumcarbonatgehaltes in der Zementsteinmatrix. Mit fortschreitender Bewitterungsdauer kommt es zu einer Erhöhung des Karbonatisierungsgrades. Dabei entsteht beim Portlandzement, bei gleicher Karbonatisierungszeit, mehr Calciumcarbonat als beim Hochofenzement, bedingt durch den unterschiedlichen Portlanditgehalt.

3.1. Betonrezepturen

Damit der Einfluss der carbonatisierten rezyklierten Gesteinskörnung auf die Eigenschaften von Beton besser beurteilt werden konnte, wurde sich in der Forschungsarbeit dafür entschieden, das laut Normen und Regelwerken maximale Volumen von 45 Vol.-% sekundärer Gesteinskörnung ≥ 2 mm bei den Betonversuchen einzusetzen.
Für die entsprechenden Frisch- und Festbetonuntersuchungen wurden verschiedene Betone hergestellt. Die Betonzusammensetzung aus Gesteinskörnung, Zement und Wasser wurde dabei bewusst einfach gewählt, um weitere Einflüsse auf ein geringes Maß zu reduzieren. Es wurden für beide Zemente je 3 Betone hergestellt, die sich in der Zusammensetzung ihrer Gesteinskörnung unterscheiden. In Tabelle 4 sind die Betone mit den verschiedenen Gesteinskörnungen aufgelistet. Alle Betone wurden mit einem Wasserzementwert von 0,5 hergestellt. Die dabei verwendete Gesteinskörnung wurde entsprechend Sieblinie A/B16 zusammengesetzt [5]. Lediglich die Korngruppen 2/8 und 8/16 wurden entsprechend der DAfStb-Richtlinie [6] zu 45 Vol.-% durch RC-

Material ersetzt. Die rezyklierte und carbonatisierte rezyklierte Gesteinskörnung wurde in den Kornbereich 2 bis 16 mm der Sieblinie A/B16 so eingesetzt, dass es zu einer gleichmäßigen Verteilung in Anlehnung an die primäre Gesteinskörnung kam.
Für die Herstellung der Rezyklate wurde ein Teil des Referenzbetons mit natürlicher Gesteinskörnung aufbereitet. Die so gewonnene rezyklierte Gesteinskörnung wurde im Versuchsverlauf geteilt, damit Recyclingbetone mit unbehandelter und behandelter Gesteinskörnung hergestellt werden konnten. Die Behandlung erfolgte im Anschluss an die Aufbereitung. Dabei wurde das Material mit CO_2 beaufschlagt und so eine gezielte Carbonatisierung eingeleitet.

Tab.4: Bezeichnung und Bedeutung der Betone

Zementart	Bezeichnung	Bedeutung
CEM I 42,5 N	RFBI	Referenzbeton mit natürlicher Gesteinskörnung
	RBI/45	Recyclingbeton mit 45 Vol.-% rezyklierter RFB-Gesteinskörnung ≥ 2 mm
	RBCI/45	Recyclingbeton mit 45 Vol.-% carbonatisierter rezyklierter RFB-Gesteinskörnung ≥ 2 mm
CEM III/A 42,5 N-NA	RFBIII	Referenzbeton mit natürlicher Gesteinskörnung
	RBIII/45	Recyclingbeton mit 45 Vol.-% rezyklierter RFB-Gesteinskörnung ≥ 2 mm
	RBCIII/45	Recyclingbeton mit 45 Vol.-% carbonatisierter rezyklierter RFB-Gesteinskörnung ≥ 2 mm

3.1. Frischbetonuntersuchungen

Durch die Bestimmung des Ausbreitmaßes direkt nach der Betonherstellung und anschließend nach 30, 60 und 90 min wurde der Konsistenzverlauf der hergestellten Frischbetone ermittelt.
Insgesamt gab es bei allen Mischungen untereinander keine großen Abweichungen, da der w/z-Wert, der Zementgehalt und die Kernfeuchte der eingesetzten Gesteinskörnung bei allen Betonen einheitlich eingestellt wurde. Zudem waren die Frischbetone ausreichend stabil, sodass es zu keiner Wasserabsonderung (Bluten) kam.
Weiterhin wurden die Frischbetonrohdichten der Mischungen ermittelt. Hierbei kam es zu einer Reduzierung der Frischbetonrohdichte durch den Einsatz von rezyklierter Gesteinskörnung. Diese Differenz kann durch die Verwendung von carbonatisierter rezyklierter Gesteinskörnung verringert, aber nicht aufgehoben werden.

3.2. Festbetonuntersuchungen

Die Beurteilung der Festigkeitsentwicklung der 3 Betone erfolgte über die Druckfestigkeiten nach 7, 28 und 56 Tagen. Die Ergebnisse der verschiedenen Druckfestigkeiten sind in Abbildung 5 bis 10 dargestellt.

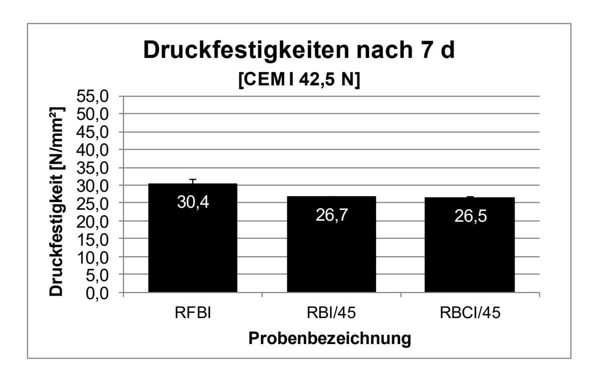
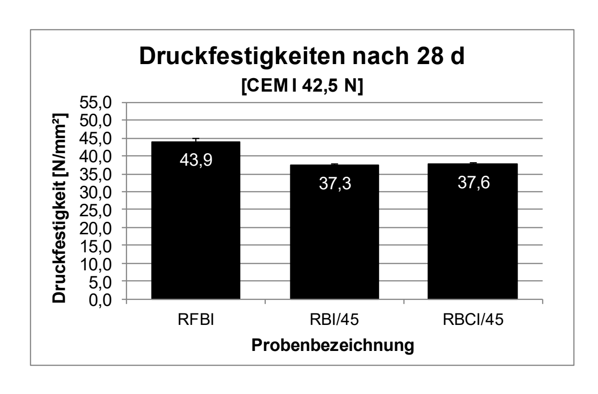


Abb. 5: Druckfestigkeiten nach 7 d (CEM I 42,5 N)

Abb. 6: Druckfestigkeiten nach 7 d (CEM III/A 42,5 N-NA)



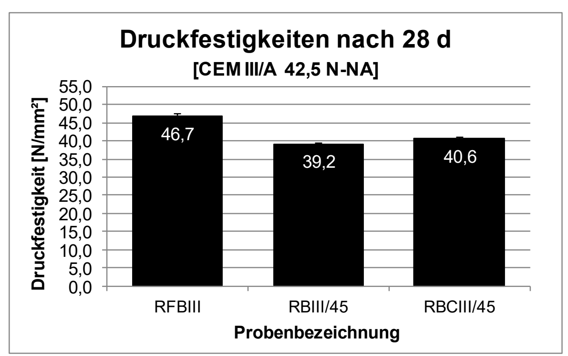
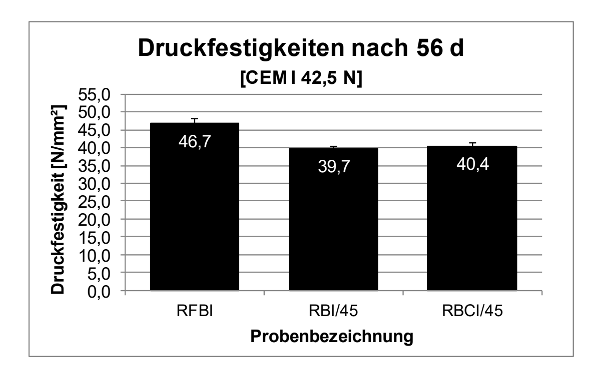


Abb. 7: Druckfestigkeiten nach 28 d (CEM I 42,5 N)

Abb. 8: Druckfestigkeiten nach 28 d (CEM III/A 42,5 N-NA)



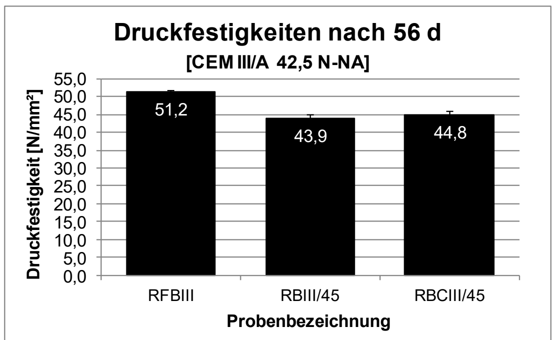


Abb. 9: Druckfestigkeiten nach 56 d (CEM I 42,5 N)

Abb. 10: Druckfestigkeiten nach 56 d (CEM III/A 42,5 N-NA)

Die Abbildungen 5 bis 10 verdeutlichen, dass mit fortlaufender Hydratationszeit eine Steigerung der Druckfestigkeit in allen Betonen festzustellen ist. Dabei erreicht der Referenzbeton jeweils die höchsten Festigkeiten. Durch den Einsatz von rezyklierter Gesteinskörnung kommt es zu einer Verringerung der Druckfestigkeit, da die Rezyklate gegenüber der natürlichen Gesteinskörnung eine geringere Rohdichte aufgrund des anhaftenden Zementsteins besitzen. Grund hierfür stellt der Porenraum (insbesondere Kapillarporen) des Zementsteins dar. Der anhaftende Zementstein bringt somit zusätzliche Hohlräume in die neu entstehende Zementsteinmatrix, was zu einer

Zunahme des Gesamtporenvolumens führt. Durch die Carbonatisierung der sekundären Gesteinskörnung kommt es zu einer Erhöhung der Rohdichte und einer Abnahme des Kapillarporenanteils, was sich positiv auf die Betondruckfestigkeit auswirkt.
Vergleicht man die Betone mit rezyklierter und carbonatisierter rezyklierter Gesteinskörnung, so ist bei den unterschiedlichen Hydratationsgraden zu sehen, dass es zu einer zwar geringen, aber dennoch signifikanten Festigkeitssteigerung bei den Betonen mit carbonatisierter rezyklierter Gesteinskörnung kommt.

4. Zusammenfassung

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass eine Gefügeveränderung im Zementstein mittels einer gezielten Carbonatisierung in einem Laborreaktor möglich ist. Es kommt zu einer Bindung von CO_2 und einer Verbesserung der Materialeigenschaften. Mit der gezielten Carbonatisierung der rezyklierten Gesteinskörnung kommt es zu einer Erhöhung der Rohdichte, einer Abnahme der Kapillarporosität im Portlandzementstein, jedoch erfolgt eine Verschiebung der Porengrößenverteilung zu größeren Porenradien bei der Carbonatisierung von Hochofenzementstein. Weiterhin wurden thermische Analysen durchgeführt, die unter Beweis stellten, dass der Calciumhydroxidgehalt mit Erhöhung der Bewitterungszeit reduziert werden konnte und parallel dazu der Calciumcarbonatgehalt sich erhöhte. Die bei den Versuchen eingestellte CO_2-Konzentration von 20 Vol.-% ist mit realen Konzentrationen in Kraftwerksabgasen vergleichbar.
Im nächsten Schritt wurden mit den Rezyklaten, welche die CO_2-Behandlung durchlaufen haben, Betone hergestellt und betontechnische Untersuchungen durchgeführt. Dabei wurden die Betone mit den behandelten Rezyklaten im Vergleich zu Betonen bewertet, bei denen unbehandelte Rezyklate beziehungsweise natürliche Gesteinskörnungen zum Einsatz kamen.
Insgesamt konnte verdeutlicht werden, dass durch eine gezielte Carbonatisierung des anhaftenden Zementsteins an der sekundären Gesteinskörnung die Festbetoneigenschaften verbessert werden können. Durch dieses Resultat rückt das Abbruchmaterial Beton weiter in den Fokus der Ressourcenwirtschaft und kann dazu beitragen, Stoffkreisläufe sinnvoll zu schließen.

Dank

Die Autoren danken der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) für die Unterstützung im Rahmen des Forschungsprojektes.

Literatur

[1] Stark, J.; Wicht, B.: *Dauerhaftigkeit von Beton*, 2. Auflage, S. 103-109, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013

[2] Bier, T. A.: *Karbonatisierung und Realkalisierung von Zementstein und Beton*, Dissertation an der Universität Fridericiana zu Karlsruhe, 1988

[3] Locher, F. W.: *Zement – Grundlagen der Herstellung und Verwendung*, Verlag Bau + Technik GmbH, 2000

[4] Lehnhäuser, W.: *Differentialthermoanalyse im nichtmetallisch-anorganischen Bereich*, S. 891-897, Sprechsaal 106, 1973

[5] DIN 1045-2: Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton - Teil 2: Beton - Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität - Anwendungsregeln zu DIN EN 206-1; Beuth Verlag, Ausgabe August 2008

[6] DAfStb-Richtlinie: Beton nach DIN EN 206-1 und DIN 1045-2 mit rezyklierten Gesteinskörnungen nach DIN EN 12620 - Teil 1: Anforderungen an den Beton für die Bemessung nach DIN EN 1992-1-1; Deutscher Ausschuss für Stahlbeton; Beuth Verlag, Ausgabe September 2010

Ansprechpartner:

Dipl.-Ing. Marko Seidemann
Bauhaus-Universität Weimar
Fakultät Bauingenieurwesen
F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde
Coudraystr. 7
D-99423 Weimar

marko.seidemann@uni-weimar.de

Korovkin, M.O.; Eroshkina, N.A.; Shesternin, A.I.

Using of Concrete Scrap Waste for Production of Aggregate for Self-Compacting Concrete

Replacement of traditional raw materials by industrial waste from production of building materials usually results to products of lower quality. In this regard, waste and industrial by-products are traditionally regarded as low-quality raw materials. Efficient use of waste will be possible only in the result of development of new or modifications of the existing technologies where the whole potential of raw materials to get the desired product properties is taken into account.

Concrete structures scrap, which we get during demolition of physically and morally old buildings, refers to the most promising waste in terms of its salvage in concrete technology. Nowadays this material is processed into a so-called secondary coarse aggregate. However, this coarse aggregate has low characteristics, so it is used only for the production of low-brand concrete or for soil replacement at foundation pit and temporary roads.

The reason of poor performance of the secondary coarse aggregate is cement stone properties, the share of which is usually 25-30% of the concrete volume. The strength of this concrete component is several times lower than the strength of an aggregate, so it negatively affects the strength of concrete. In addition, the cement stone provides high water absorption of recycled concrete aggregate.

To increase strength and other characteristics of recycled concrete aggregate is possible at crushing according to certain modes to provide destruction of cement stone. To provide this special equipment, such as vibro-jaw or cone-type inertial crushers are used [1].

When crushing concrete scrap in a jaw crusher the properties of products of crushing can be improved by using a "soft" mode, in which the width of the discharge opening of a jaw crusher is increased and the material is crushed to a greater degree due to the interaction of its grains and to a lesser degree by the direct impact of mobile and immobile crusher jaws. In this mode, the degree of grinding is much lower than at the common crushing; so the material must be crushed up 2 or 4 times.

To study the efficiency of secondary crushing of coarse aggregate at "soft" mode in terms of improving the characteristics of the resulting aggregate we used concrete scrap, which was got from demolishing concrete floor basement of residential building built over 40 years ago. The strength of the concrete defined by nondestructive methods was 17-26 MPa. The concrete was produced with the use of limestone coarse aggregate from 3 to 40 mm in size and sand with fineness modulus 1,4-1,5.
The experiment was conducted with the use of laboratory jaw crusher with regulated size of discharge opening. The size of the opening was increased to a maximum value in the course of the experiment; it provided a low coefficient of grinding and a "soft" mode of grinding. Thus the destruction of the most defective and the least durable parts takes place and they are basically concentrated in cement stone.

After crushing we determined apparent and average density, intergranular emptiness and water absorption of recycled coarse aggregate, and the average thickness of its grain (b) on the results of measurement of the smallest size of 100 grains of coarse aggregate 5-10 mm fraction. The last indicator was used as a characteristic of aggregate grain form.

Fig. 1 shows the dependence of the properties of recycled concrete aggregate 5-10 mm fraction on the number of repeated crushing cycles. As can be seen in the graphs shown in Fig. 1, repeated crushing leads to higher bulk density of coarse aggregate, it is due to increasing the density of aggregate grains, which increases from 2397 to 2587 kg/m^3. This increase can be explained by destruction at the "soft" mode of crushing the mortar component of concrete, it is indirectly confirmed by a decrease of secondary coarse aggregate water absorption (Fig. 1b). Another reason of grave average density increase is reduction of its intergranular emptiness (Fig. 1c) by improving the form of grains, which is characterized by index b - average value of the smallest of the three grain size (Fig. 1d).

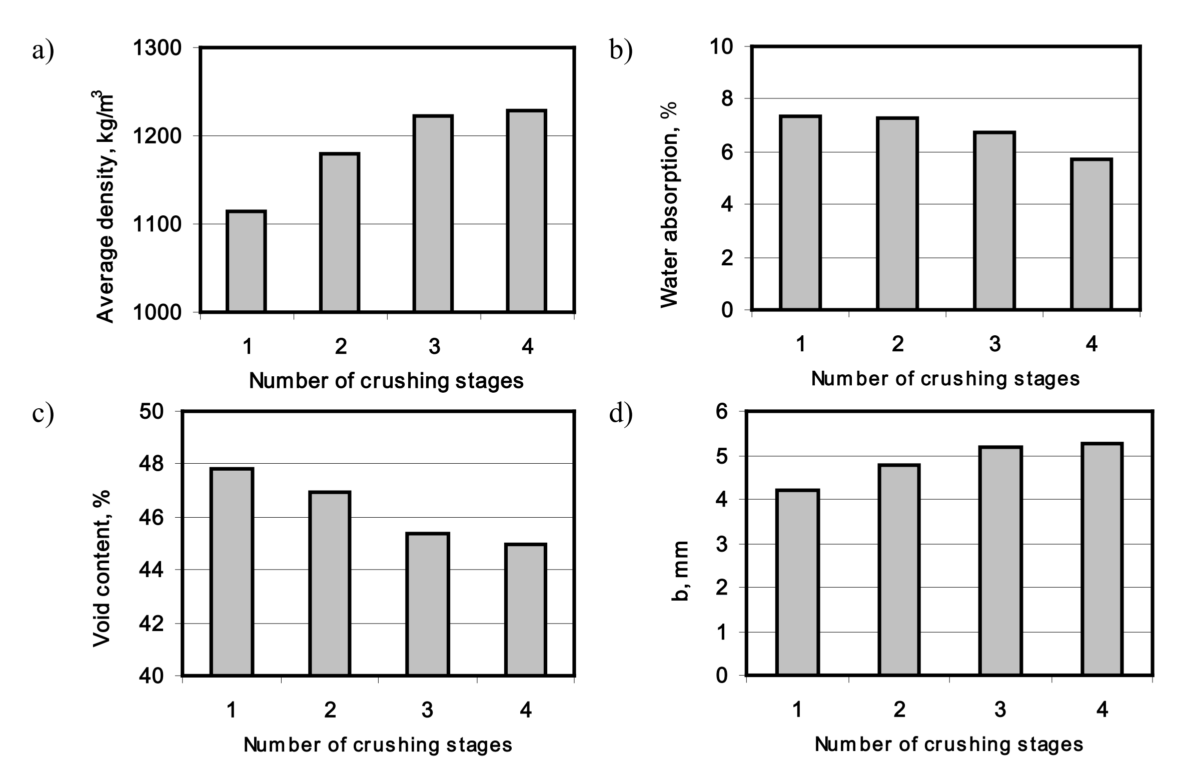


Fig. 1: Influence of repeated crushing on the average bulk density (a), water absorption (b), the voidage (c) and thickness of grains from recycled concrete aggregate (d)

Repeated crushing improves the most important characteristic of coarse aggregate - strength, which was characterized by index of crushability in the experiment (Fig. 2).

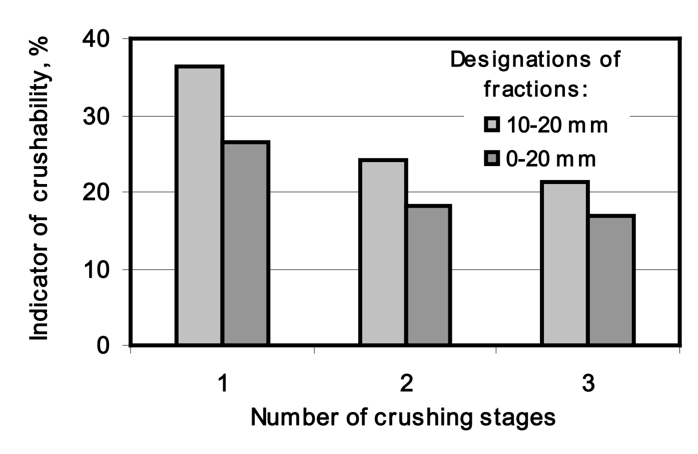


Fig. 2: Influence of repeated crushing on strength of various fractions of recycled concrete aggregate

As can be seen from the graphs shown in Fig. 1 and 2, with increase of crushing stages, all the characteristics of concrete coarse aggregate are improved, but after the 3rd grinding cycle the characteristics change insignificantly, and therefore the following increase of cycles is not rational.

A multi-stage crushing can improve the characteristics of the aggregate, but leads to a large amount of small fractions. Granulometric composition of the resulting coarse and fine aggregate makes it useless for production of traditional concrete without dropping out thin and fine fractions. The result of this technological process - formation of a large volume of material that can not be used in the traditional concrete technology. Small fractions contain mostly cement stone, so their use as a thin and fine aggregate instead of natural sand leads to a significant reduction of strength properties of concrete and mortar. To improve the strength properties of this aggregate fractions they were grounded in a laboratory ball mill for 2 minutes. This led to an increase of small and fine fractions share in the aggregate, but allowed to increase the strength of fine-grained concrete more than twice. In determining the strength characteristics of the mortar grain composition of the aggregate before and after grinding had similar characteristics.

When natural sand is partly replaced by larger, porous and less strength crushing waste, increase of sand substitution degree leads to deterioration of mixture consistency and the strength does not change significantly (Fig. 3).

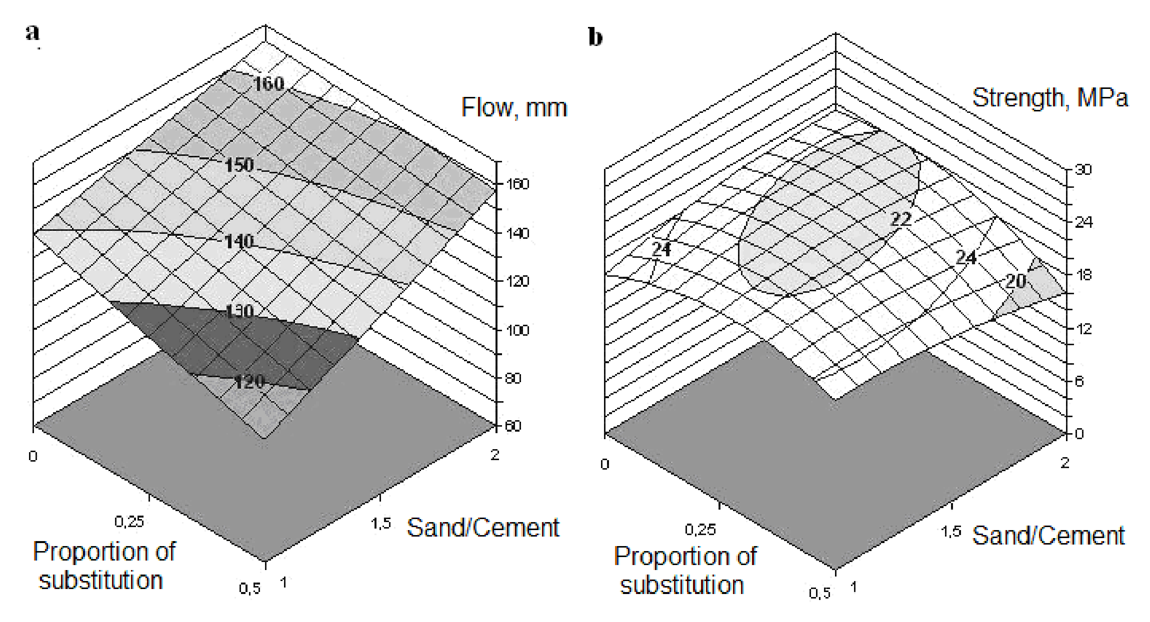


Fig. 3: Dependence of mortar consistency (a) and strength after 28 days (b) on the proportion of sand substitution by concrete crumb and ratio of sand and cement

Taking into account high content of concrete scrap with small and fine fractions in the products of multistage crushing the most promising fields of using this material is apparently self-compacting concrete since it uses large amounts of small and fine fractions [1, 2]. This is due to the fact that one of the key elements of self-compacting concrete technology is the use of fine filler, which provides fine grains separation and along with the use of high efficient superplasticizers is a necessary condition of high fluidity mix. In addition there is limited content of coarse aggregate in self-compacting concrete and its maximum size and it is another argument in favor of using the products of concrete scrap crushing in the technology of self-compacting concrete.

Study of efficient short time milling of crushed concrete fraction crushing 0-0,63 mm in a ball mill showed that the specific surface particles area of less than 0,16 mm may rather fast achieve values of 400-420 m^2/kg, and then the milling process is slowed down. Quick milling is explained by the fact that fine fraction contains considerable amount of cement stone, which has low strength.

Taking into account the fact that large grains of cement do not fully hydrate even in a few years and after grinding the cement stone may have cementing properties, we studied the effect of screening milling finess on the strength of cement with its partial replacement by crushed screenings. The results of determining the strength of fine-grained concrete are shown in Fig. 4.

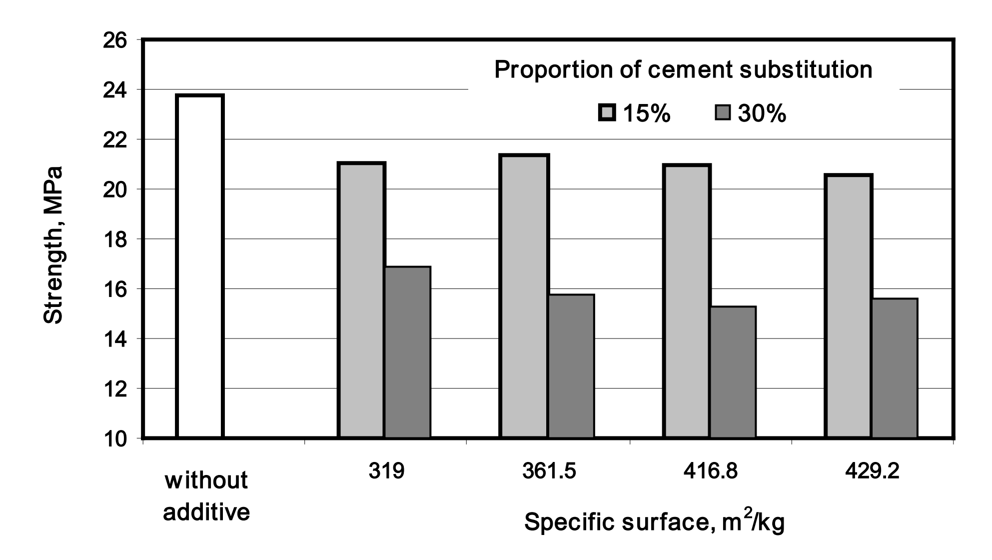


Fig. 4: The influence of replacing part of cement by dispersed filler with different specific surface

As we can see from the diagrams given in Fig. 4, the strength basically depends on the share of cement replacement and slightly depends on the dispersion of the filler. Therefore we can make a conclusion that the activity of non-hydrated part of cement stone is low and grinding of dispersed filler to a high specific surface area is not reasonable.

The research of self-compacting concrete on the aggregates obtained by grinding concrete scrap was conducted with the use of crushing products size 1,25-10 mm and thin filler less than 0,14 mm. Due to the fact that the size of crushed aggregate grains does not exceed 10 mm, the aggregate also included dolomite fraction 10-20 mm. As fine aggregate sand with fineness modulus M_f 1,52 was used. For comparison concrete of similar composition was prepared, but with the use of high strength dolomite coarse aggregate fraction 5-20 mm and its crushing screening fraction 1,25-5 mm. As dispersed filler in the first composition there was used crushed in a ball mill product having particles less than 0,63 mm, and in the second composition - milled screening of dolomite crushing.

For preparation of all compositions superplasticizer Sika ViscoCrete 20 HE manufactured by Sika AG was used.

Besides compositions on dolomite and concrete aggregates there was made a composition in which 50% of the aggregate on the basis of concrete scrap was replaced by dolomite. The mobility of concrete mixes was estimated by concrete mix flow. The concrete hardened in air-humid conditions, and also was subjected to heat and humidity treatment (HHT) according to the regime: 3 + 6 + 3 hours. Temperature of isothermal holding was 80 °C

Concrete compositions, their workability and strength at various intervals are given in the table.

Table:
Compositions of tested concretes and their properties

<table>
<tr><th rowspan="2">№ mix</th><th rowspan="2">Components of concrete</th><th rowspan="2">Consumption, kg/m³</th><th rowspan="2">Flow, mm</th><th colspan="3">Strength, MPa, after</th></tr>
<tr><th>1 day</th><th>28 days</th><th>80˚C</th></tr>
<tr><td>1</td><td>Cement
Water
Sand
Dolomite aggregate: fraction 10-20 mm
Dolomite aggregate: fraction 5-10 mm
Crushing screening: fraction 0,16-5 mm
Dolomite powder
Superplasticizer</td><td>310
170
257
256
513
722
295
1,6</td><td>583</td><td>21,1</td><td>58,4</td><td>49,5</td></tr>
<tr><td>2</td><td>Cement
Water
Sand
Dolomite aggregate: fraction 10-20 mm
Dolomite aggregate: fraction 5-10 mm
Sand from concrete
Concerte filler
Superplasticizer</td><td>313
190
257
257
444
696
280
1,6</td><td>526</td><td>10,2</td><td>53,6</td><td>41,2</td></tr>
<tr><td>3</td><td>Cement
Water
Sand
Dolomite aggregate: fraction 10-20 mm
Dolomite aggregate: fraction 5-10 mm
Aggregate from concrete: fraction 5-10 mm
Crushing screening: fraction 0,16-5 mm
Sand from concrete
Dolomite powder
Concerte filler
Superplasticizer</td><td>310
180
257
256
222
256
360
348
148
140
1,6</td><td>530</td><td>17,6</td><td>56,5</td><td>45,5</td></tr>
</table>

The data presented in the table show that flows of all compositions are above the minimum value required for getting self-compacting concrete - 500 mm. The results of determining the workability of mixes indicate that aggregate on the basis of concrete scrap has higher water requirement in comparison with dolomite aggregate, as at higher water expenditure the concrete mix on the secondary coarse aggregate has smaller flow. Obviously, it is connected with higher porosity of the aggregate from concrete scrap, water absorption of which is 6-7%. High water absorption of aggregate is due to high porosity of cement stone contained in the recycled concrete aggregate and limestone porosity, which was used for the preparation of the old concrete.

The strength characteristics of concrete prepared with aggregate on the basis of concrete crushing products is lower than the strength of the composition on high strong coarse aggregate. After heat and humidity treatment the strength of concrete on secondary aggregate is 16% lower, and in 28 days - 8% lower. A significant decrease of strength was noted in initial period of hardening - in one day of hardening the concrete strength on the secondary coarse aggregate was about 50% of control

composition strength. Such a significant decrease of strength is caused not by replacing high strong aggregate but by increased blocking action of superplasticizer as water consumption increases on 12% in concrete on the basis of secondary coarse aggregate.

Despite of the reduction of strength characteristics of concrete at replacing high strength aggregate for concrete aggregate, concrete strength is high - more than 50 MPa, it is sufficient to produce a large range of concrete structures. Due to the low value of crushing product the aggregate replacement is justified in the production of self-compacting concrete.

Conclusions

The research has shown that repeated crushing of scrap concrete structures is an efficient way to improve the performance of the recycled concrete aggregate. To improve the aggregate grading in the multi-stage crushing the degree of fineness should be reduced by increasing the size of the discharge opening of crusher.

The use of the proposed technology of crushing concrete scrap will help to utilize building waste in the production of new variety of high-performance concrete – self-compacting concrete.

The research has revealed that coarse and fine aggregate, got from crushed concrete scrap and thin filler received after brief milling of crushing products with particles size crushing size of less than 0,63 mm in a ball mill can be used for production of self-compacting concrete with strength up to 50 MPa. Taking into account grain composition of products of concrete crushing containing considerable quantity of small and fine particles, self-compacting concrete is the most rational sphere where this aggregate can be used.

References

[1] *Arsentev, V.A.; Martandyan, V.Z.; Dobromyslov, D.D.: Modern technological lines for recycling of construction, Construction materials N. 8 (2006), pp 64-66. (in Russian)*

[2] *Horst, G.; Joerg, R:* Self compacting concrete—another stage in the development of the 5-component system of concrete, Betontechnische Berichte, Verein Deutscher Zementwerke, Dusseldorf, 2001, pp. 39-48.

[3] *Okamura, H.; Ouchi, M.:* Self-Compacting Concrete, Advanced Concrete Technology Vol. 1 (2003), pp. 5-15.

Acknowledgements

It was performed as part of Russian government work "Provision of conducting scientific research".

Authors:

Dr.-Ing. Mark Olimpievich Korovkin m_korovkin@mail.ru
Penza State University of Architecture and Construction
G.Titov. 28

440028 Penza

Dr.-Ing. Nadezda Alexandrovna Eroshkina n_eroshkina@mail.ru
Penza State University of Architecture and Construction
G.Titov. 28

440028 Penza

Engineer Alexander Igorevich Shesternin
Penza State University of Architecture and Construction
G.Titov. 28

440028 Penza

Reformat, M., Ludwig, H.-M.

Hochenergiemahlung von Altbetonbrechsand

1. Einleitung

Altbetonbrechsand fällt bei der Zerkleinerung von Betonbruch an und bezeichnet die Kornfraktion kleiner 2 mm. Je nach Aufbereitungsart beträgt der Anteil zwischen 20 und 40 M. − % der Betonbruchmenge. In Deutschland ist die Verwertung dieses Materials von höherwertigen Verwertungsmöglichkeiten ausgeschlossen [1]. Neben der Verwendung als Verfüllmaterial im Straßenbau müssen große Mengen Altbetonbrechsand - in Deutschland etwa vier Millionen Tonnen jährlich - deponiert werden. Vor dem Hintergrund sich verknappender Ressourcen und der Forderung nach Deponieraumschonung ist es notwendig, neuartige Verwertungsmöglichkeiten für diesen Reststoff zu entwickeln. In der Vergangenheit wurden hierzu zahlreiche Untersuchungen mit meist mäßigem Erfolg durchgeführt. Der Ansatz Altbetonbrechsand durch Hochenergiemahlung zu aktivieren und als Substitutionsmaterial im Zement zu verwerten, soll in diesem Beitrag diskutiert werden.

Neben der konventionellen Nutzung des Altbetonbrechsandes als Trag- und Frostschutzschicht im Tiefbau wurden in der Vergangenheit auch alternative Nutzungskonzepte untersucht, um das Material dem Stoffkreislauf wieder zuführen zu können.
Möbius [2] untersuchte die Umwandlung von verschiedenen Zementsteinen in ein erhärtungsfähiges Bindemittel durch thermische Reaktivierung. Durch die Behandlung von zementfein gemahlenem (x_{90} < 90 µm) Portlandzementstein zwischen 600 und 1.400°C konnten die enthaltenen C-S-H-Phasen teilweise dehydriert werden, was zu einer moderaten Reaktivierung führte. Jedoch wurden diese Ergebnisse nicht auf realen Altbeton erweitert.
Die Untersuchungen von *Splittgerber* [3] zur Identifizierung von Zementarten durch Temperung können hier ebenfalls angeführt werden. Aus ihnen ist ersichtlich, dass es schon bei geringeren Brenntemperaturen um 600°C zu einer Reaktivierung des Zementsteins durch Neubildung von Belit kommt. Dieses erhärtungsfähige Material besitzt eine relativ geringe Reaktivität und kann für einfache Bauaufgaben z.B. im Tiefbau verwendet werden.

Der Ersatz von Zementklinker durch adäquate Kompositmaterialien steht derzeit, insbesondere auf Grund der intensiven Nachhaltigkeitsdiskussion, im Fokus der Baustoffforschung [4]. Angestrebt wird, analog zu den CEM II-Zementen, einen möglichst hohen Anteil Portlandzementklinker durch geeignete Kompositmaterialien zu substituieren. Der zunächst scheinbar inerte Altbetonbruch verfügt über ein gewisses hydraulisches Potential [5], welches durch mechanische Behandlung aktiviert werden kann.
Müller und *Schnell* [6] untersuchten die Eignung von feingemahlenem Recyclingbetonsand als Kompositmaterial. Es wurden sowohl Zementsteine als auch reale Altbetone in der Kugelmühle auf eine Feinheit von x_{90} zwischen 30 µm und 100 µm gemahlen und zu 20 M.-% einem Portlandzement zugegeben. Die Zugabe des gemahlenen Altbetonmehls verzögerte den Erstarrungsbeginn um bis zu 40 Minuten. Erstaunlicherweise lagen die erreichbaren Festigkeiten noch unterhalb der Verdünnungslinie. Ab einer bestimmten Mahlfeinheit können allerdings dann

Druckfestigkeiten erreicht werden, die 80 % des Referenzzements entsprechen, was dem rechnerischen Verdünnungseffekt entspricht. Es wurde ebenfalls festgestellt, dass sich auch Quarz- und Gesteinspartikel auf Grund der hohen Feinheit an der Reaktivität beteiligen können.

2. Aktivierung durch Hochenergiemahlung

Seit langem werden in einigen Bereichen der Industrie und Wissenschaft verschiedenste Materialien durch Hochenergiemahlung (HEM) aktiviert [7]. Im Unterschied zur konventionellen Mahlung werden der HEM Aktivierungseigenschaften zugesprochen, die über den einfachen Zerkleinerungsmechanismus hinausgehen [8]. Grundlage der sogenannten mechanochemischen Aktivierung bilden Strukturfehler, deren Ordnung mit zunehmendem Mahlenergieeintrag steigt. Bezogen auf den Altbetonbrechsand wird vermutet, dass durch extrem hohe Temperaturen an den Kontaktstellen während des Mahlvorganges die im Zementstein vorhandenen C-S-H-Phasen entwässert und somit reaktiviert werden. Weiterhin können die sehr feinen Partikel während der Hydratation des Zementes als Wachstumsflächen für Reaktionsprodukte dienen.

3. Versuchsdurchführung

An die o.g. Ergebnisse anknüpfend sollen in diesem Beitrag zunächst die Potentiale der HEM in Bezug auf Altbetonbrechsand erörtert werden. Dazu ist der in Abbildung 1 dargestellte Versuchsablauf durchgeführt worden.

3.1 Ausgangsmaterialien

Als Referenzmaterial diente ein Portlandzement CEM I 42.5 R. Über den zu untersuchenden Altbetonbrechsand lagen keine Daten bezüglich Herkunft, Alter oder Zusammensetzung vor. Als inertes Vergleichsmaterial diente ein gelagerter Quarzsand mit einer spezifischen Oberfläche von 2.700 cm^2/g nach Blaine. Zunächst wurden alle Materialien auf ihre chemisch-strukturellen Eigenschaften geprüft. Anschließend fanden Mahlungen des Altbetonbrechsandes statt.

3.2 Geräte und Methoden

Für die schonende Zerkleinerung ohne Energieüberschuss wurde die Mörsermühle RM200 von RETSCH verwendet. Als Hochenergiemühle wurde die Planetenkugelmühle PULVERISETTE P5 von FRITSCH eingesetzt. Alle Mahlungen erfolgten trocken, ohne Mahlhilfsmittel. Bei beiden Mahlarten wurde ein Blaine-Wert von etwa 6.000 cm^2/g angestrebt. Das jeweilige Mahlgut wurde auf seine granulometrischen Eigenschaften analysiert. Zum Einsatz kamen das Lasergranulometer LS 230 und Gasadsorbtions-Messgerät SA 3100S von COULTER zur Bestimmung der Korngrößenverteilung und BET-Oberfläche, das Hand-Blaine-Messgerät, das Röntgen-Diffraktometer D5000 von SIEMENS sowie die simultane TG/DSC STD Q600 von TA INSTRUMENTS.
Die erhaltenen Materialien wurden anschließend zu 5 und 20 M.-% dem Portlandzement zugegeben. Mit diesem Kompositzement wurden wärmekalorimetrische

Analysen und Druckfestigkeitsversuche, speziell Frühfestigkeiten bis 48 Stunden, durchgeführt.

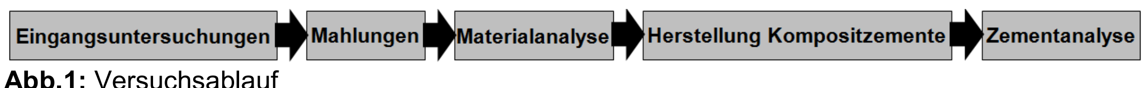


Abb.1: Versuchsablauf

4. Ergebnisse und Diskussion

In Tabelle 1 sind alle granulometrischen Kennwerte dargestellt. Insgesamt deuten die Werte auf eine sehr gute Vergleichbarkeit der Granulometrie hin. Lediglich die Steigung n des Planetenmühlen-Produkts ist etwas steiler als die der schonenden Aufbereitung, was sich in einem etwas geringerem Feinanteil kleiner 12 µm widerspiegelt. Der Vergleich der unterschiedlichen Mahldauern lässt auf den hohen Energieeintrag in der Planetenmühle schließen. Das Quarzmehl hat einen Blaine-Wert von 2.770 cm²/g.

Tab.1: Versuchsdurchführung

Mahlaggregat	Mahldauer	Blaine	BET	x´ (RRSB)	n (RRSB)
Mörsermühle	150 min	6.450 cm²/g	7,49 m²/g	30,6 µm	0,57
Planetenmühle	10 min	6.750 cm²/g	7,43 m²/g	30,7 µm	0,73

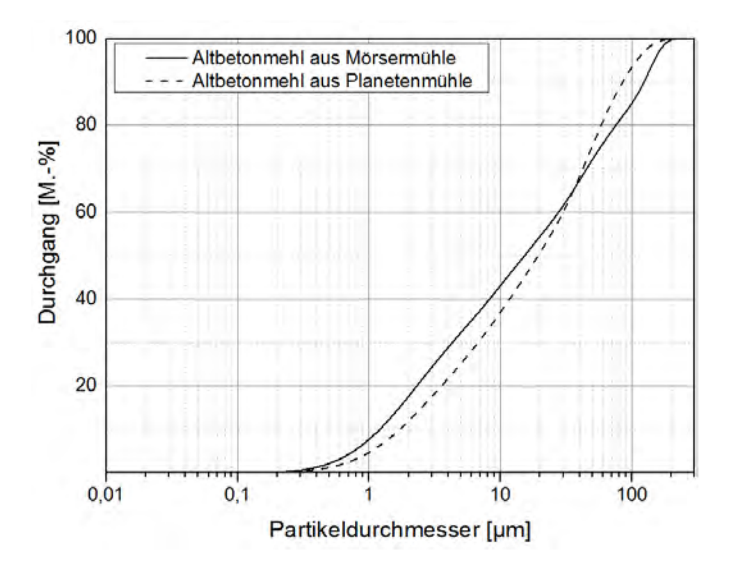


Abb.2: Korngrößenverteilungen der gemahlenen Altbetonbrechsande

Die aus der chemischen Analyse abgeleiteten kennzeichnenden Parameter sind 67,2 M.-% HCl-unlöslicher Rückstand und 9,5 M.-% Glühverlust. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass der Zementsteingehalt etwa 32,8 M.-% des Ausgangsmaterials beträgt, vorausgesetzt es wurden nur HCl-unlösliche Gesteinskörnungen verwendet [3]. Der Glühverlust setzt sich im Wesentlichen aus dem Masseverlust des chemisch gebundenen Wassers der C-S-H-Phasen und des Portlandits ($Ca(OH)_2$) sowie dem Masseverlust durch Decarbonatisierung des Calcits ($CaCO_3$) zusammen.
Bei der Röntgenbeugungsanalyse des Ausgangsmaterials (Tabelle 2) konnte kein Portlandit aber ein Anteil von 6,4 M.-% Calcit detektiert werden. Dieser rührt wahr-

scheinlich aus der Carbonatisierung des Portlandits. Nach Abzug des Masseverlustes durch Decarbonatisierung von Calcit von 2,8 M.-% (entspricht 44 M.-% des Calcits) ist davon auszugehen, dass der restliche Masseverlust von 6,7 M.-% als Wasser in den C-S-H-Phasen gebunden ist. Diese Annahme wird durch die SDT-Analyse gestützt (Tabelle 3). Nach TAYLOR [9] beträgt der Wassergehalt der C-S-H-Phasen zwischen 20 und 40 M.-% je nach Zusammensetzung. Auf das Ausgangsmaterial bezogen, bedeutet dies einen C-S-H-Phasen-Anteil zwischen 16,8 und 33,5 M.-%.

Tab.2: Phasenzusammensetzung des Altbetonbrechsandes berechnet nach dem Rietveld-Verfahren

Mühle	Phasenanteil [M.-%]					
	Quarz SiO_2	**Orthoklas** $KAlSi_3O_8$	**Albit** $NaAlSi_3O_8$	**Calcit** $CaCO_3$	**Portlandit** $Ca(OH)_2$	**Amorph**
Ausgangsmat.	51,9	7,5	3,7	6,4	-	30,5
Planetenmühle	53,6	9,2	4,0	6,7	-	26,5
Mörsermühle	51,1	7,7	4,0	6,0	-	31,2
Planetenm. 60 min Mahlung	55,1	7,9	3,4	6,2	-	27,4

Tab.3: SDT-Analyse des Ausgangsmaterials

Temperaturbereich	Masseverlust [M.-%]	Prozess
bis ca. 120 °C	2,5	Abgabe von freiem Wasser
ca. 120 bis ca. 680 °C	6,3	Abgabe des in den C-S-H-Phasen gebundenen Wassers
ca. 680 bis ca. 850 °C	1,8	Decarbonatisierung des Calcits

Die Röntgenbeugungsanalysen zeigen weiterhin, dass die gemahlenen Altbetonmehle einen röntgenamorphen Phasenanteil zwischen 26,5 und 31,2 M.-% besitzen. Es wird angenommen, dass dies dem C-S-H-Phasen-Anteil entspricht. Bemerkenswert ist hierbei, dass sich infolge der Hochenergiemahlung der Anteil an C-S-H-Phasen deutlich verringert. Die Vermutung liegt nahe, dass durch die hohen Beanspruchungen und damit einhergehenden lokalen Tempe-raturerhöhungen eine Entwässerung stattfand. Wie in Tabelle 2 zu sehen, beträgt der röntgenamorphe Anteil des 60 Minuten gemahlenen Altbetonbrechsandes 27,4 M.-%, was diese Tendenz unterstützt.

Nach den Untersuchungen am reinen Mahlgut wurden Kompositzemente mit 5 und 20 M.-% Altbetonmehlanteil und analog mit Quarzsand hergestellt. Anschließend wurden die Hydratationswärmeverläufe über 48 Stunden mittels DCA bestimmt (10 g Kompositzement, w/z-Wert = 0,5).

4.1. Portlandzement + 5 M.-% Kompositanteil

Die Hydratationswärmeverläufe der mit 5 M.-% substituierten Kompositzemente sind in Abbildung 3 dargestellt. Es ist zu erkennen, der Unterschied der Hydra-tationswärmeverläufe zwischen dem mit Quarzmehl und Altbetonmehl versetzten Zementen gering sind. Die dormante Periode wird um etwa 0,5 Stunden verkürzt, d.h. die Hauptreaktion des Portlandzements beginnt früher. Dadurch wird das Reaktionsmaximum schneller erreicht. Dieser Effekt wird durch die Bereitstellung von Reaktionsoberflächen, auf denen die Produkte der Portlandzementhydratation (C-S-H-Phasen und Portlandit) aufwachsen können ohne zuvor selbst Wachstumskeime bilden

zu müssen, verursacht. Die Gesamtwärmen des Referenz- und der Kompositzemente nach 48 Stunden unterschieden sich kaum voneinander.

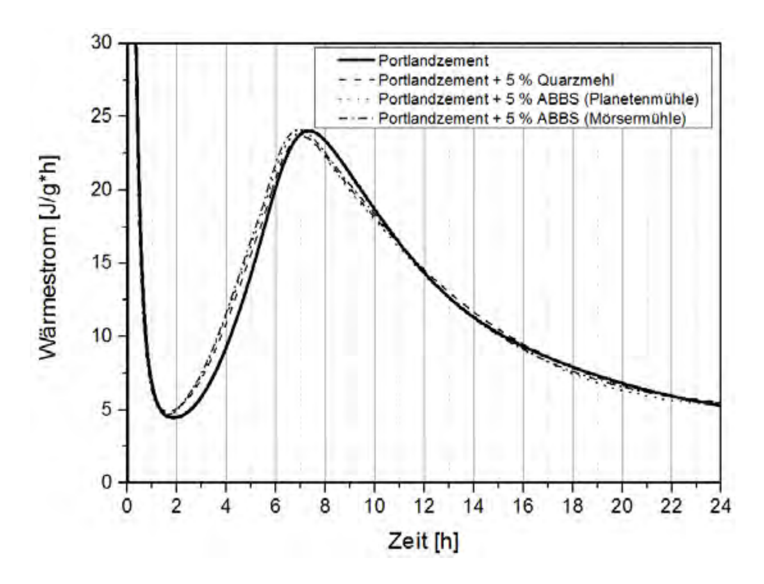


Abb.3: Hydratationswärmeverläufe mit 5 M.-% Kompositmaterial

4.2. Portlandzement + 20 M.-% Altbetonmehl

Bei der Hydratation mit 20 M.-% Kompositmaterial zeichnen sich signifikante Unterschiede ab. Grundsätzlich wird durch den Austausch von Portlandzement die Gesamtwärme verringert (Verdünnungseffekt). Jedoch ist eine deutliche Verschiebung der Reaktionsmaxima zu erkennen. Der Reaktionshöhepunkt wird durch die Zugabe der Kompositmaterialien um zirka 0,5 Stunden vorgezogen. Bei dem mit HEM-Altbetonmehl versetzten Portlandzement ist das Maximum sogar um zirka eine Stunde vorverlegt und die dormante Periode um 0,5 Stunden verkürzt worden. Dabei wird auch das lokale Minimum der Reaktion leicht erhöht.

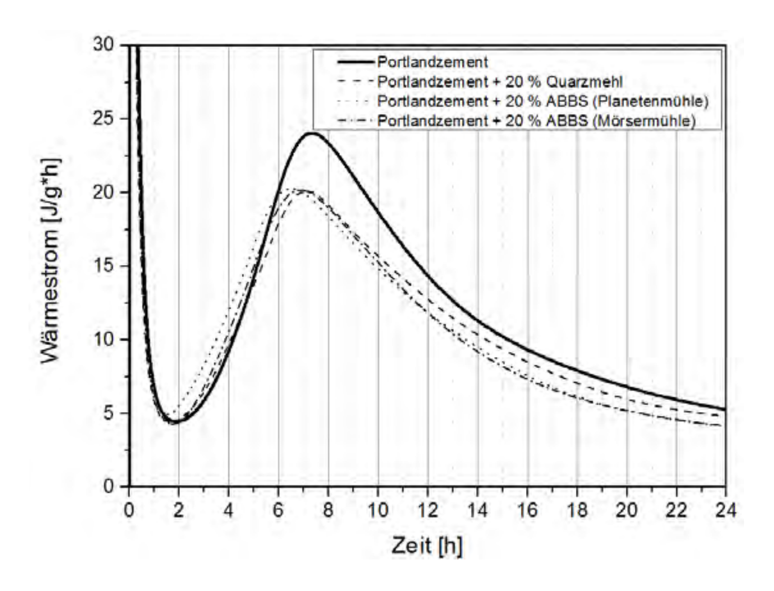


Abb.4: *Hydratationswärmeverläufe mit 20 M.-% Kompositmaterial*

4.3. Druckfestigkeiten

Neben den Hydratationswärmen wurden auch die Druckfestigkeiten der mit 20 M.-% versetzten Kompositzemente untersucht. Dabei wurde nach 8, 12, 24 und 48 Stunden geprüft. Die festgestellten Druckfestigkeiten sind in Abbildung 5 dargestellt. Wie zu erkennen ist, weist der Kompositzement mit Altbetonmehl aus der Hochenergiemahlung im Schnitt etwas höhere Druckfestigkeiten auf. Der mit Quarzmehl versehene Zement entwickelt die geringsten Festigkeiten. Hierbei ist festzustellen, dass Druckfestigkeiten von mehreren Faktoren, unter anderem der Granulometrie des Korngerüstes abhängig sind. Deshalb ist ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen der Reaktivität des hochenergetisch behandelten Materials und dem Energieeintrag während der Mahlung nicht unmittelbar herstellbar.

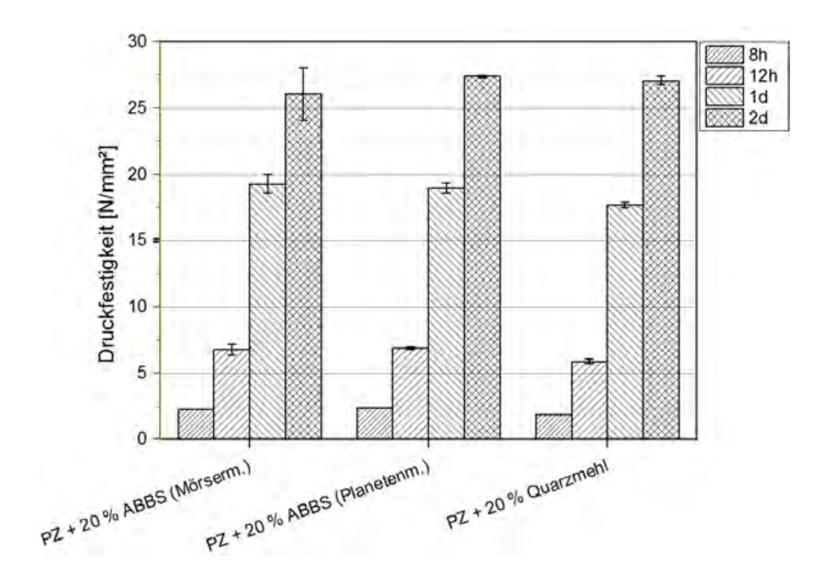


Abb.5: Druckfestigkeiten nach 8, 12, 24 und 48 Stunden

4.4. Weitere Untersuchungen

Erhöhung des Altbetonmehlanteils auf 35 M.-%

Wie in [10] beschrieben, gibt es einen Optimalwert zwischen Verdünnungseffekt des (wenig reaktiven) Altbetonmehls und seiner Wirkung als Keimbildner. Zu diesem Zweck wurde die Zugabemenge des Planetenmühlen-Mehls auf 35 M.-% erhöht und die Hydratationswäme gemessen (Abbildung 6).

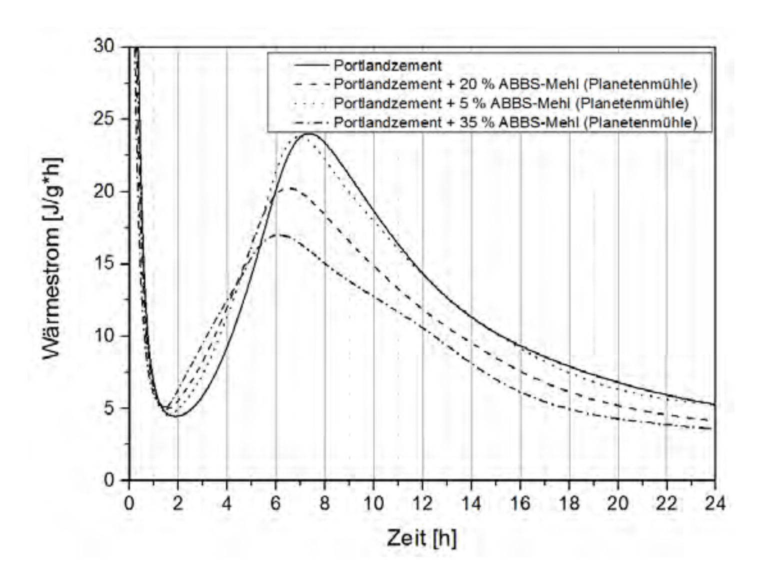


Abb.6: *Hydratationswärmeverläufe in Abhängigkeit zur Substitutionsmenge*

Durch die Erhöhung des ABBS-Mehl Anteils im Zement verkürzte sich die dormante Periode nochmals signifikant. Die Gesamtwärme verringerte sich. In Tabelle 4 sind die Gesamtwärmen nach 12, 24 und 48 Stunden bei 0, 5, 20 und 35 M.-% Substitutionsrate sowie das jeweilige Verhältnis der Gesamtwärme des Referenzzementes zur Gesamtwärme des Kompositzements dargestellt.

Tab.4: Hydratationswärmeverläufe in Abhängigkeit zur Substitutionsmenge

Substitutions-rate [%]	Gesamtwärme nach			Verhältnis Gesamtwärme Referenzzement zu Kompositzement nach		
	12 h	24 h	48 h	12 h	24 h	48 h
0	195,8	297,8	374,6	100%	100%	100%
5	197,3	296,4	379,6	101%	100%	101%
20	177,3	258,9	330,3	91%	87%	88%
35	155,9	224,3	296	80%	75%	79%

Anhand dieser Daten lässt sich eine „Effizienz“ errechnen, die das Gesamt-wärmeverhältnis zur jeweiligen Substitutionsrate ins Verhältnis setzt:

$$E = \frac{\text{Verhältnis Gesamtwärme Referenzzement zu Kompositzement}}{100 - \text{Substitutionsrate}}$$

Die daraus errechneten Effizienzen sind in Tabelle 5 angegeben. Bemerkenswert ist hierbei die Steigerung der Effizienz mit steigender Substitutionsrate. D.h. der Verdünnungseffekt wird vom Keimbildner- und anderen Aktivierungseffekten mehr als nur ausgeglichen.

Tab.5: Effizienzen der Altbeton-Kompositzemente

Substitutions-rate [%]	Effizienz nach		
	12 h	24 h	48 h
0	1,00	1,00	1,00
5	1,06	1,05	1,07
20	1,13	1,09	1,10
35	1,22	1,16	1,22

Erhöhung der Mahldauer bei der Hochenergiemahlung

In der hier durchgeführten Hochenergiemahlung betrug die Mahldauer lediglich 10 Minuten. Es wurde weiterhin geprüft, ob die Erhöhung der Mahldauer die Materialeigenschaften positiv beeinflusst. Die ohne Mahlhilfe zu realisierende höchste Mahldauer beträgt 60 Minuten. Danach klebt das Altbetonmehl an Gattierung und Mahlbecher an und verhindert somit den Mahlfortschritt. Es traten im Vergleich zu dem 10 Minuten gemahlen Material nur leichte Oberflächenerhöhungen auf (Tabelle 6).

Tab.6: Vergleich 10 Minuten Mahldauer und 6-fache Mahldauer

Mahldauer [min]	Spezifische Oberfläche nach Blaine [cm²/g]	Spezifische Oberfläche nach BET [m²/g]	Lageparameter RRSB-Verteilung [µm]
10	6.750	7,434	30,7
60	8.880	8,074	24,6

Der damit hergestellte Mischzement (20 M.-% Substitutionsgrad) wies nur geringfügige Vorteile bezogen auf die Hydratationswärmeentwicklung auf (Abbildung 7).

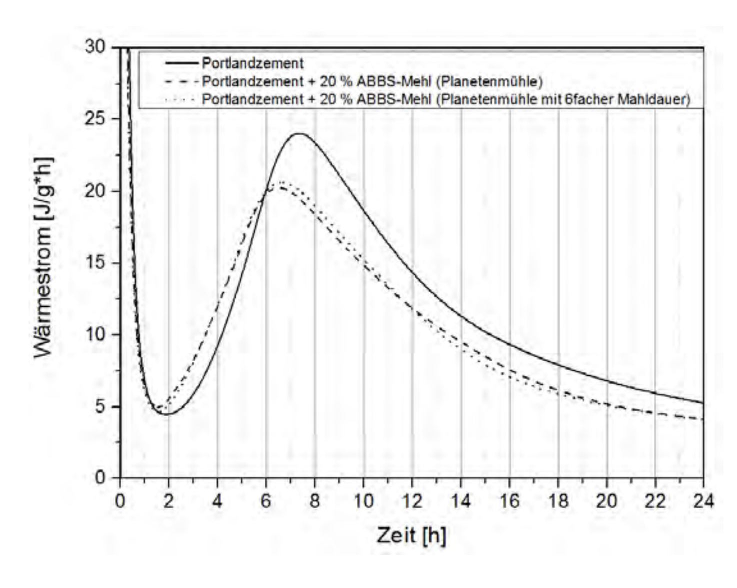


Abb.7: *Wärmeentwicklung Mahldauer Kompositzement (60 minütige Mahlung)*

5. Zusammenfassung

In der hier vorgestellten Arbeit sollten Potentiale der Verwertung von Altbetonbrechsand durch Hochenergiemahlung erörtert werden. Als Hauptuntersuchungsmethode dienten Röntgenbeugungsuntersuchungen (XRD), wärmekalorimetrische Analysen (DCA und SDT) sowie Druckfestigkeitsuntersuchungen. Die Mahlungen fanden in der Planetenkugelmühle und Mörsermühle (schonende Vergleichsmahlung) statt. Das zu untersuchende Material war ein realer Altbetonbrechsand unbekannten Ursprungs. Es wurden sowohl die reinen Recyclingmaterialien als auch die damit hergestellten Kompositzemente untersucht. Folgende Schlussfolgerungen können getroffen werden:

1. Mit steigender Mahlbeanspruchung des Altbetonbrechsandes treten strukturelle Änderungen auf, erkennbar am sich verringerndem röntgenamorphen Anteil.
2. Bei geringen Substitutionsmengen (hier 5,0 M.-%) wirken sich sowohl Quarz als auch unterschiedlich aufbereiteter Altbetonbrechsand gleichermaßen gering auf die Wärmefreisetzung während der Zementhydratation aus.
3. Bei einer Erhöhung der Substitutionsrate auf 20,0 M.-% weist der hochenergetisch aufbereitete Betonbrechsand deutliche Vorteile gegenüber dem schonend aufbereiteten Material bezüglich der Wärmeentwicklung bei der Hydratation auf.
4. Die Effizienz des Altbetonmehls steigt mit zunehmendem Substitutionsgrades, in diesem Bericht bis 35 M.-%, an.
5. Die Steigerung der Mahldauer auf das 6-fache zeigt keine signifikante Verbesserung der Produkteigenschaften, jedoch strukturelle Änderungen.
6. Die höchsten Frühfestigkeiten konnten für den mit Hochenergie-Material versetzten Zement festgestellt werden, wobei die Unterschiede nach 48 Stunden mit 0,5 N/mm² sehr gering sind.

Grundlegend kann festgehalten werden, dass die Verwertung von mechanisch aktiviertem Altbetonbrechsand als alternatives Kompositmaterial ein hohes Potential aufweist. Es sind weitere Untersuchungen, vor allem im Bereich der Beton-Performance nötig, um dieses Recyclingmaterial dauerhaft im Baustoffkreislauf zu etablieren.

Literatur

[1] DAfStb-Richtlinie ; Beton nach DIN EN 206-1 und DIN 1045-2 mit rezyklierten Gesteinskörnungen nach DIN EN 12620: Teil 1: Anforderun gen an den Beton für die Bemessung nach DIN EN 1992-1-1. 2010. Ber lin : Beuth, 2010

[2] Möbius, Anke: Neue Perspektiven zur Verwertung von Recycling-Betonsand: Produktideen und erste Ergebnisse. 1999

[3] Splittgerber, Frank: Identifizierung der Zementart in Zementsteinen und die Übertragbarkeit auf Mörtel und Betone. Weimar, Bauhaus-Universität, Diss., 2012

[4] Wolter, Albrecht ; Palm, Sebastian: Aktuelle Entwicklung von Multikompositzementen und ihren Hauptbestandteilen. In: Ibausil Ta gungsband 2012 Bd. 1. 2012

[5] Müller, Christoph ; Dora, Bernd: Verwertung von Brechsand aus Bau schutt. Berlin : Beuth, 2000

[6] Schnell, Alexander ; Müller, Anette: Verwertungsmöglichkeiten für die Sandfraktion von Recyclingbaustoffen aus Beton. 2001

[7] Kipp, S. ; Sepelak, V. ; Becker, K. D.: Chemie mit dem Hammer: Mechanochemie. Braunschweig, 2005

[8] Balaz, Peter: Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Enginee ring. Berlin Heidelberg : Springer, 2008

[9] Taylor, H. F. W.: Cement Chemistry. London, San Diego. Academic Press, 1990

[10] Lawrence, Philippe; Cyr, Martin; Ringot, Erick: Mineral admixtures in mortars. Cement and Concrete Research, 2003 (12)

Ansprechpartner:

M.Sc. Martin Reformat
Bauhaus-Universität Weimar
Coudraystr. 11

99423 Weimar

martin.reformat@uni-weimar.de

Schollbach, K.

Recycling waste solution from olivine nano-silica production

1.Indroduction

Nano-silica is one of the world's most widely used nano-material. It has many different applications such as in rubber [1], paper and coatings [2], catalysts [3] or cement [4]. Global demand is rising and was estimated to be 2,7 million metric tons in 2014, valued at $5,8 billion [5]. The two most common methods of production are flame pyrolysis and the neutralization of sodium silicate solutions [6]. The production of pyrogenic silica requires temperatures between 1000 and 1200°C [7], while the water glass precursor for the sodium silicate solutions is produced between 1000 and 1300°C [8]. Both processes require high amounts of energy that are largely generated with fossil fuels. It makes these methods problematic from an environmental point of view due to CO_2 emissions.

For this reason the dissolution of the mineral olivine in sulfuric acid has been investigated as a green, low energy alternative [4]. The olivine nano-silica has the same or better properties than the nano-silica produced with conventional methods and can be tailored for specific applications [9]. The reaction of olivine with sulfuric acid is exothermic and takes place between 50 and 95°C. It also yields highly concentrated magnesium/iron sulfate solution as a byproduct:

$$(Mg,Fe)_2SiO_4 + 2H_2SO_4\ (aq.) \rightarrow Si(OH)_4 + 2(Mg,Fe)SO_4\ (aq.)$$

About $30m^3$ of solution per ton of nano-silica are produced and need to be dealt with if a large scale application of this method is to be economically and environmentally feasible.

This paper investigates the production of crystalline magnesium sulfate hydrate from the solution, which is used as fertilizer [10], to treat paper pulp and has pharmaceutical as well as cosmetic applications [11]. The goal is to turn the solution from a waste byproduct into a resource and to reduce overall waste production and increase the environmental and economic sustainability of olivine nano-silica production.

2. Experimental

2.1 Methods

X-ray diffraction (XRD) measurements were done with a Siemens D 5000 and a Rigaku 25250 using Cu K_α radiation. X-ray fluorescence (XRF) measurements were done using an energy dispersive PANalytical Epsilon 3X. ICP-MS and OES measurements were carried out by Actlabs Canada. The solution and the Fe/Ni concentrate used for the tests was provided by Euro Support Advanced Materials B.V where the production of the nano-silica took place. It was concentrated in a GaLiCos produced by BWA B.V.

2.2. Waste Solution Treatment

The source of the olivine for nano-silica production is dunite rock from Norway that consists of at least 90wt% olivine. The dunite is dissolved in sulfuric acid to produce nano-silica, an insoluble rest consisting of minerals such as enstatite, talc and clinochlore, as well as a highly concentrated mother liquor. The mother liquor has a pH of ~0,3 because an excess of sulfuric acid is used throughout the production. This is done in order to keep iron in solution [12] and prevent precipitation of Fe-compounds that would contaminate the nano-silica.

Tab.1:
Main components of waste solution from olivine nano-silica production measured via ICP-MS and OES

Sample	Na mg/L	Mg g/L	Al mg/L	Si mg/L	Si mg/L	P mg/L	S g/L	K mg/L
1	6,61	21,2	20,6	28,8	29	0,84	38,0	11,0
2	7,69	21,2	23,1	36,1	36	0,84	46,3	11,1
3	9,43	23,9	23,3	36,3	36	1,11	52,3	14,9

Ti mg/L	Ca mg/L	Cr mg/L	Mn mg/L	Fe g/L	Co mg/L	Ni mg/L	Cu mg/L	Zn mg/L
1,15	< 70	3,55	62,2	4,43	8,31	179	1,76	3,25
2,38	< 70	3,92	63,7	4,6	8,74	180	2,93	3,55
2,68	< 40	4,55	66,7	3,57	10,1	207	2,13	2,88

After removal the mother liquor is mixed with the nano-silica washing water and stored in tanks. The mix has a pH of ~0,6 with varying composition (Tab. 1) but a generally high concentration of Fe, Ni, Co, Cr, Zn and Cu that can contaminate the magnesium sulfate hydrate produced from this solution and make it unsuitable for further application.

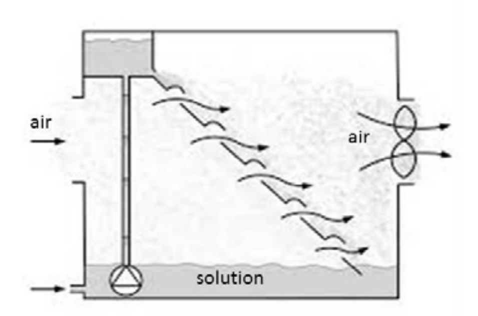


Fig.1:
GaLiCos schematic. The solution is pumped up and flows over a metal ramp with holes that allow air to pass through. The air saturates with moisture and is ventilated out of the apparatus.

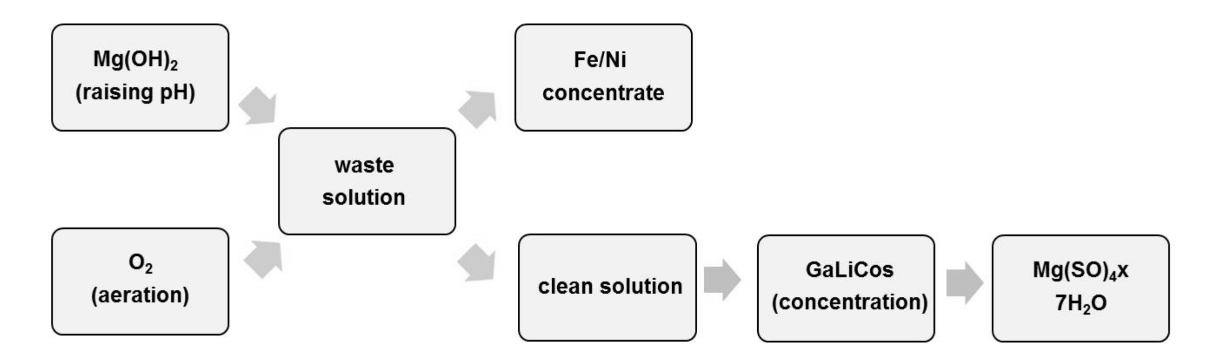


Fig 2.:
Treatment of the waste solution from olivine nano-silica production

In order to remove the dissolved metals from the solution $Mg(OH)_2$ is added and the solution aerated to increase the pH to ~6,5 and oxidize Fe^{2+} to Fe^{3+}. A fine brown precipitate forms that is allowed to settle. The clean solution is then decanted, cycled through the GaLiCos (Fig. 1) while heated to 50ºC to concentrate it. Once the concentration is above 25wt% crystals start to form that are easily removed from the solution [13]. XRD measurements show them to be a mixture of $MgSO_4x7H_2O$ (Epsomite) and $MgSO_4x6H_2O$ (Hexahydrate) (Fig.4).

3. Results and discussion

3.1. Fe/Ni concentrate

Several samples of the Fe/Ni concentrate were taken from different batches of solution that were treated as described. The only exception was Sample 2, where the pH was raised with Na(OH) instead of $Mg(OH)_2$. The samples were washed with distilled water, dried and then analyzed using XRF (Tab. 2) and XRD (Fig. 3). The results show that the main components of the precipitate are Fe_2O_3, MgO, SO_4 and NiO. The magnesium and sulfate cannot be removed by further washing and are bound in the precipitate. The biggest difference in the samples is the Fe_2O_3/MgO ratio that ranges from 0,9 in Sample 1 to 18,6 in Sample 2. The NiO content is between 2,1 and 5,2wt%, while the sulfate content ranges from 5,2 to 10,7wt%.

Tab 2:
Chemical composition of Fe/Ni precipitate in wt%. Sample 2 was produced with Na(OH) instead of $Mg(OH)_2$

	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_4	CaO	TiO_2	Cr_2O_3
1	28,679	0,939	5,533	0,346	10,703	0,144	0,041	0,073
2	4,000	0,978	6,224	0,360	9,085	0,125	0,045	0,112
3	9,910	0,550	3,017	0,370	5,166	1,558	0,113	0,073
4	43,649	0,444	2,739	0,381	7,099	3,365	0,028	0,049

	MnO	Fe_2O_3	Co_3O_4	NiO	CuO	ZnO	PbO
1	0,725	49,246	0,330	3,190	0,012	0,039	<0,001
2	0,566	74,625	0,423	3,411	0,012	0,036	<0,001
3	1,281	72,042	0,409	5,150	0,288	0,050	0,025
4	0,522	39,397	0,191	2,078	0,016	0,023	0,019

Sample 1 and 2 are x-ray amorphous while Sample 3 and 4 both contain dolomite ($(Mg,Ca)CO_3$) and magnesite ($MgCO_3$) next to amorphous content (Fig. 3). In Sample 3 broad goethite (α-FeO(OH)) peaks are visible indicating low crystallinity. Sample 4 also shows some undissolved $Mg(OH)_2$, explaining the high Mg content of the sample measured with XRF.

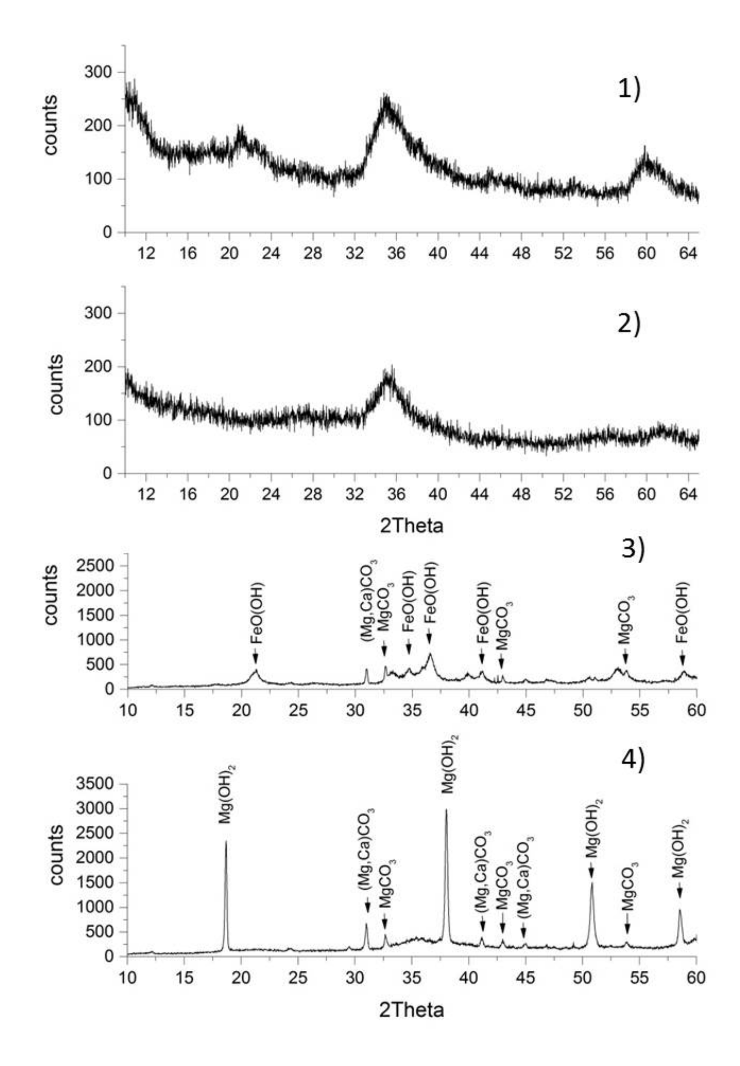


Fig.3:
XRD diffractograms of Fe/Ni concentrate samples, Sample 3 was produced with NaOH instead of $Mg(OH)_2$

The amorphous phase in the samples is most likely similar to schwertmannite ($Fe_8O_8(OH)_6SO_4$ x nH_2O) or ferrihydrite. Schwertmannite is a common direct precipitate in iron rich acidic sulfate waters from acid mine drainage (AMD) in the pH

range of 2 to 4 and closely associated with ferrihydrite [14]. The formula is idealized and can vary in nature. Ferrihydrite can also sorp enough sulfate to approximate the composition of schwertmannite and both minerals generally show very low crystallinity. It makes them difficult to detect via XRD, especially in combination with other phases.

The carbonates in the samples are secondary phases. They were likely formed during contact of the washed and dried powder with CO_2 in the air as the pH in the solution is too low for them to form there. Goethite can either precipitate directly from the solution or form out of ferrihydrite and schwertmannite as the sample ages, because both are metastable with regards to goethite [15].

Overall the Fe/Ni precipitate shows a great variation in chemical and mineralogical composition. This is due to the fact that the samples were produced during the testing and optimization of the solution. Greater consistency of all parameters and thus in the composition of the concentrate is expected in the future, once large scale treatment is started.

3.2. Magnesium sulfate hydrate

To check the effectiveness of the solution treatment, samples from different batches of magnesium sulfate hydrate crystals were taken, dried at 650ºC and then analyzed using XRF (Tab. 3). The temperature was chosen to remove all crystal water but not the sulfate.

Tab. 3:
Chemical composition of magnesium sulfate hydrate produced from treated waste solution in mass% measured via XRF.

	SO_4	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	CaO	K_2O	MnO
1	35,777	12,857	0,448	0,224	0,106	0,076	0,017	0,003
2	35,867	12,478	0,539	0,143	0,112	0,121	<0,001	0,006
3	34,573	12,215	0,513	0,143	0,108	0,046	<0,001	<0,001
4	37,630	13,302	0,563	0,148	0,119	0,120	<0,001	<0,001

	Fe_2O_3	NiO	H_2O
1	0,001	<0,001	50,49
2	0,002	0,026	50,707
3	0,001	<0,001	52,401
4	0,001	<0,001	48,117

The measured water content is between 48,1 and 52,4wt% and the main contaminants are Al, Si, P and Ca. The Fe content is very low and the Ni content below the detection limit. The only outlier is Sample 2 with 0,026wt% Ni produced with Na(OH) instead of $Mg(OH)_2$. A possible explanation is the fact that more SO_4 than Mg is present in the solution. Ni can form small quantities of $NiSO_4x7H_2O$ or $NiSO_4x6H_2O$ under these conditions that have similar properties to epsomite and hexahydrite [14]. $Mg(OH)_2$ or

MgO counter the excess of sulfate and increase the overall yield. About 7t of magnesium sulfate hydrate can be produced this way for every t of nano-silica.

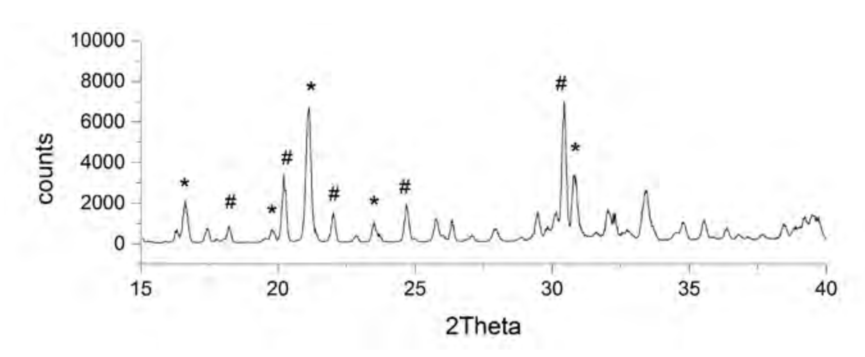


Fig.4:
XRD diffractogramm of magnesium sulfate hydrate produced from nano-silica waste solution. $MgSO_4x7H_2O$ (Epsomite) peaks are marked *, $MgSO_4x6H_2O$ (Hexahydrate) peaks are marked #

4. Conclusions

About 30m^3 of concentrated magnesium sulfate solution are generated during the production of 1t nano-silica from olivine. It contains high amounts of Fe, Ni, Co and other metals. These contaminants can be precipitated very effectively by raising the pH of the solution and aerating it. The magnesium sulfate hydrate produced from this solution has a purity of ≥99% and is suitable for use in agriculture and other applications. It crystallizes in the form of $MgSO_4x7H_2O$ (Epsomite) and $MgSO_4x6H_2O$ (Hexahydrate). About 7t of it are produced per 1t of nano-silica.

The Fe/Ni precipitate samples investigated had varying chemical and mineralogical composition. The treatment of the solution was effective regardless, as long as $Mg(OH)_2$ was used. The use of Na(OH) leads to an increased Ni concentration in the magnesium sulfate hydrate and is not recommended.

The Fe/Ni precipitate can be used as an additive in clay brick production or as a possible Ni resource. The NiO content in the samples is 2-5wt%, which is similar to Ni-laterites. These laterites are the natural weathering product of dunite and other olivine rich rocks. They are the primary source of Ni next to magmatic sulfide deposits.

The treatment process makes it possible to recycle the solution and turn it into a resource with effectively zero landfill waste generated. It ensures that the production of nano-silica can be up scaled while remaining sustainable and environmentally friendly.

References

[1] Chen, Y.; Peng, Z.; Kong, L.X.; Huang, M.F.; Li, P.W.: Natural rubber nanocomposite reinforced with nano silica, Polymer Engineering and Science 48 (2008), p. 1674-1677

[2] McFarlane, J.H.; Borrmann, A.J.; Moraes, T.: Nano-structured silicas and silicates - new materials and their applications in paper, Current Applied Physics 4 (2003), p. 411-414

[3] Cozzolino, M.; Di Serio, M.; Tesser, R.; Santacesaria, E.: Grafting of titanium alkoxides on high-surface SiO_2 support: An advanced technique for the preparation of nanostructured TiO_2/SiO_2 catalysts, Applied Catalysis A – General 325 (2007), p. 256-262

[4] Quercia Bianchi, G.; Lazaro, A.; Geus, J.W.; Brouwers, H.J.H.: Characterization of morphology and texture of several amorphous nano-silica particles used in concrete, Cement & Concrete Composites 44 (2013), p. 77-92

[5] Freedonia Group report, World Specialty Silicas (2010)

[6] Gribble, M.: Synthetic Amorphous Silica (CAS No. 7631-86-9), JACC Report 51 (2006), European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals

[7] Moore, G.E.: Combustion Process for Producing High Surface Area Silica, US Patent No. 003772427 (1973)

[8] Iler, R.K.: The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry, John Wiley and Sons, New York, 1979

[9] Lazaro, A.; van de Griend, M.C., Brouwers, H.J.H.; Geus, J.W.: The influence of process conditions and Ostwald ripening on the specific surface area of olivine nano-silica, Microporous and Mesoporous Materials 181 (2013), p.254-261

[10] Holmes, M.R.J.: Magnesium requirements of arable crops, Journal of the Science of Food and Agriculture 13 (1962) p. 553-559

[11] Carretero, I.; Pozo, M.: Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical and cosmetic industries Part II. Active ingredients, Applied Clay Science 47 (2010), p. 171–181

[12] Morgan, B. ; Lahav, O.: The effect of ph on the kinetics of spontaneous Fe(ii) oxidation by O_2 in aqueous solution basic principles and a simple heuristic description, Chemosphere 68 (2007), p. 2080 – 2084

[13] Chou, I.-M.; Seal, I.; Robert, R.; Wang, A.: The stability of sulfate and hydrated sulfate minerals near ambient conditions and their significance in environmental and planetary sciences, Journal of Asian Earth Sciences 62 (2013), p. 734–758.

[14] Jambor, C. A. J.: Sulfate Minerals - Crystallography, Geochemistry and Environmental Significance, Vol. 40 of Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America, 2000.

[15] Schwertmann, R. C. U.: The Iron Oxides, Wiley-VCH Verlag, 2003

Autors:

Dipl. Min. Katrin Schollbach k.Schollbach@tue.nl
Technical University Eindhoven
PO Box 513
5600 MB Eindhoven
99421 Eindhoven

V. Caprai, G.C.H. Doudart de la Grée, Q.L. Yu, H.J.H. Brouwers

Design and performances evaluation of an eco-friendly board applying an alkali activated binder

1 Introduction

There is an increased interest in bio-based composites around the world, because of the renewable nature of e.g. wood that perfectly fits in a sustainable society. One of these composites is wood-wool cement boards (WWCB). Generally, WWCB are consisting of 30-70% by weight of wood-wool strands mineralized with 30-70% of inorganic binder and water as a reactant [1]. Currently, a large portion of the WWCB market is using Ordinary Portland Cement (OPC) as binder, generating medium density boards (400-450 kg/m^3). WWCB can have various properties but are mostly applied as a sound absorbing material with 60-120 minutes of fire resistance, depending on the density of the board. Although the application of OPC as binder has been successful for more than 100 years, its manufacturing process contributes to an increasing greenhouse effect. Its production develops around 1 ton of CO_2 for each ton of cement (4% of the global annual CO_2 emissions) and therefore is less suitable for a sustainable environment. In order to reduce the environmental impact, some alternative industrial minerals are already successfully applied in preliminary studies as a partial replacement of by-products e.g. Fly ash (FA), Ground Granulated Blast Furnace Slag (GGBFS) and Limestone powder (LP). However, the replacement is ≤ 40%, as above this quantity, their contribution is insufficient concerning their reactivity/strength, hence, cannot meet the 24 h and 10 days strength performance. Therefore, at higher replacement levels the material need to be activated by using e.g. additional industrially manufactured alkalis. However, there are certain aspects that needs to be considered when applying such alkalis like: (1) the production of alkalis e.g. Na_2SiO_3 also influences the environmental impact (400 kg/CO_2 per ton); (2) they are costly; (3) the use of an alkali-activated binder in combination with organic compounds is not straightforward as the aggressive condition (high pH) can decompose the organic compounds in WWCB [2].

In this study, an alkali activated binder (AAB) is used, composed of industrial minerals which are selected based on their mineral composition. By this a high content of alkali is present in the raw material and the necessity of additional alkalis is reduced, leading to a significantly lower environmental impact compared to OPC. Furthermore, the choice of introducing this alkali activated binder is related to: (1) a low pH characterizing the reaction process; (2) the reutilization of industrial minerals; (3) the reduced CO_2 footprint of the binder due to its composition (10 times lower than OPC); (4) the possible increase of thermal and sound absorbing properties, due to its refined microstructure and lower amount of chemically bound water.

Firstly, characterization of the main binders are performed. Secondly, interaction with a retarder (glucose) and influence of the water/binder ratio (w/b) are studied. Thirdly, the main issues concerning the board manufacture process are summarized. Finally, a hybrid system is introduced with a lower environmental impact compared to 100% OPC, consisting of 30% OPC with 70% AAB system to verify the board performances e.g. mechanical strength while fulfilling the EN 13168.

2 Experimental program

2.1 Materials characterization

The binders used in this study are a commercial available OPC type: CEM I 52.5 R White (WOPC) (provided by ENCI, the Netherlands) and two types of alkali activated binders that due to their low environmental impact are termed Eco N and Eco Q. The chemical composition of the materials are presented in Table 2.1. Further features concerning the main materials, as PSD, density, water demand are summarized in Table 2.2, measured with Malvern Mastersizer 2000, Micrometrics Accupyc II 1340 and Puntke test, respectively. The choice of using WOPC is due to the high quantity of C_3A and C_3S that increases the early strength development of the binder. Eco N differentiates itself from Eco Q by a slower reaction and due to its mineral composition. Eco Q is later added to this study and is therefore only used in the material characterization, board production and hybrid system section. The choice of including Eco Q is related to the adjustment of the binder requirements along this study in terms of a higher dissolution and reaction as will be explained later. The main difference between the alkali systems examined is the calcium content. It can be observed from Table 2.1 that Eco N has a CaO/SiO ratio close to 1, with a high amount of aluminates, alkalis (K_2O and Na_2O) and sulfates. On the other hand, Eco Q has CaO/SiO ratio of 2.2, a lower rate of alkalis (K_2O) and a high amount of SO_3, due to the high reactivity provided by the Ca.

Table 2.1: Chemical composition of the applied compounds [%].

Binders	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	SO_3	MgO	TiO_2	Mn_3O_4	P_2O_5
Eco N [%]	34.41	32.29	12.6	5.71	1.16	1.9	5.16	4.92	0.92	0.16	0.29
Eco-Q [%]	45.19	19.95	9.14	7.47	0.76	-	8.22	7.37	0.78	-	0.48
WOPC [%]	67.19	20.86	3.91	0.45	0.12	0.11	2.92	0.4	0.33	0.02	0.51

Table 2.2: Eco-binder physical characterization.

Binders	Water demand [g]	Density [g/cm^3]	PSD [um]	Packing [-]
Eco N	15.10	2.75	0.27-355	0.55
Eco Q	16.05	2.92	0.27-355	0.53
WOPC	14	3.11	0.39-80	0.53

For the board manufacture spruce wood-wool strands are applied with dimensions of 1.5 mm in width, 25 mm in length and 0.1-0.3 mm in thickness. The use of spruce wood is attributed to its minimal inhibitory effects on the cement hydration [3]. Figure 2.3 displays differences in the boards' appearance. During the board manufacture small quantities of additional compounds as a glenium 51 superplasticizer and waterglass are applied to ensure the distribution of the paste on the wood-wool strands and to increase the reaction e.g. at the interfacial transition zone between the wood-wool and binder.





(a) **(b)**

Figure 2.3: WWCB characterized by different thicknesses (a) 1.5 mm fibers and (b) 2 mm fibers.

The waterglass enhances the polymerization process of the ionic species present in the system, developing a higher mechanical strength [4]. During the analysis of the hydration process, the presence of D-glucose as a retarder is investigated.

2.2 Measurements

The early stage reaction process of the WOPC and AAB types are analyzed by evaluating the cumulative heat and the heat flow at constant temperature of 25 °C using a thermometric TAM air isothermal calorimeter. The samples are characterized by 6.5 g binder, with a w/b ratio of 0.5. Furthermore, the addition of 2% glucose by mass of the binder termed WOPC g and Eco Ng are studied. The measurements are recorded for 72 h.

The pH measurement into the paste are performed by using a pH meter. The mortar including sand (1350 g) and binder (450 g), designed with w/b ratio 0.67 which is also used for board manufacturing. The pastes termed Eco Q and Eco QW70 are transferred into a laboratory mortar mixer for 15 min. for homogenizing the mixture. The test is performed by diluting 1 g of paste into 100 g of distilled water, repeating it each 15 min..

3 Results and discussion

3.1 Reaction mechanism of OPC and AAB

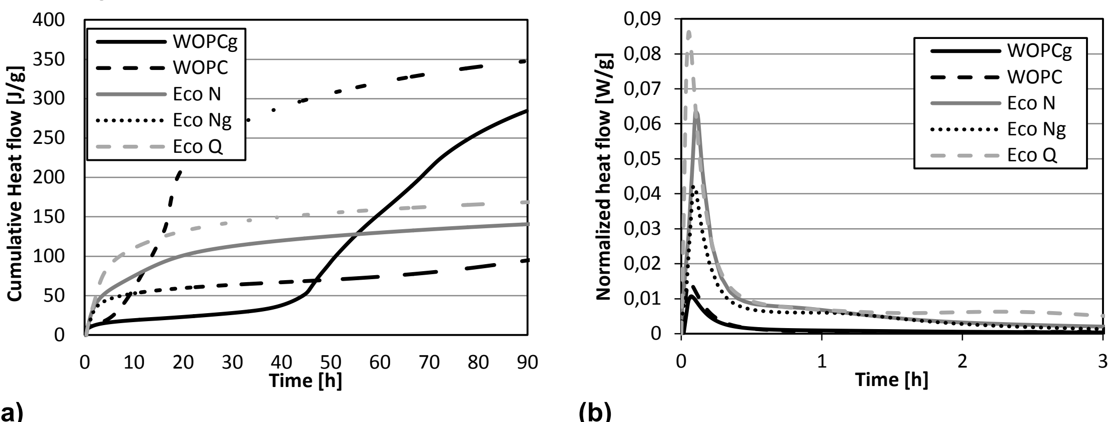
As far as the OPC reaction process is concerned, the hydration is a chemical reaction where the main compounds are created due to the formation of chemical bonds among water molecules and the major cement phases. In the beginning of the reaction the tricalcium silicate quickly reacts with water, increasing the pH till optimal values (around 12) because of the release of alkali hydroxide (OH-) ions, such as NaOH, KOH. After the complete consumption of these hydroxides the pH level drops, due to the saturation of the solution with respect to $Ca(OH)_2$ [5]. The pH of the paste is dependent on the release of OH- groups from the compounds, so that the amount of water applied is not influencing the pH of the paste.

On the other hand, in AAB the initial step of the reaction is the rupture of the covalent bonds of the primary materials due to the increasing pH of the alkaline solution [6]. Contrary to the WOPC mechanism, in the AAB the solution has to provide alkaline hydroxide ions to accelerate the reaction of the solid precursor [7]. The higher the amount of dissolve alkali activator is, the greater will be the amount of reacted particles due to the high pH will be. A low OH- concentration will not allow the pH to reach optimal values, and thus part of the primary material will not be activated. In this case

the amount of water is determining the homogeneous distribution of the alkali activator into the paste, as well as it is responsible for the creation of optimal condition for the reaction process.
Although both the systems have an exothermic reaction, the heat developed during the consumption of phases is different. The AAB is characterized by a high heat development during the initial phase (40 mW/g) and a low one during the phase consumption (1-2 mW/g). On the other hand, the hydration of WOPC is not reaching high dissolution peak, but the C_3S and C_3A consumption are clearly visible, as they provide an increase in the heat development of 8 mW/g. Comparing the cumulative heat at 24 h, the Eco N supplies almost half of the heat developed by WOPC in the same time (106.64 J/g against 200 J/g).

3.2 Influence of Retarder

It is indicated by [8] that the glucose could have an inhibitory influence on the cement hydration. This effect of glucose originates a delay, or the complete annulment up to 48 h, depending on the amount of compound inserted into the system [9]. In spite of the difference in the activation, the presence of glucose into the wood can also influence the reaction process of the AAB. Assumptions concerning this phenomenon are: (1) the surfaces of the hydrating cement particles absorb glucose, (2) the surfaces of the hydration product absorb glucose, forming a barrier against further hydration [9].
Figure 3.1 (a) and (b) displays the heat evolution and heat flow rates of Eco N and Eco Q during the first 150 h of reaction, in presence and absence of glucose. A more extended study on the behavior of OPC with glucose can be found elsewhere [10].
Compared to other AABs [11] [12], Eco N illustrates a greater main dissolution peak (63 mW/g). As for WOPC, the addition of glucose influences the AAB reaction, as it causes a slower activation of the paste (Figure 3.1 (a)), as well as a reduced dissolution peak (30% lower) in the initial phase (Figure 3.1 (b)). Furthermore, it is observed, that the rate of retardation of the alkali activated binder is longer than that of OPC. After a period of 3 days the reaction slowly starts to increase exceeding the Eco N without glucose leading to a higher total heat release and more reaction products. The longer retardation and the slow reaction after can be attributed to a lower dissolution of ions and cover of the particles, reducing the ability to react further. However, slowly more ions are released and the products formed can eventually overcome the effect of glucose, leading to a high ion concentration in the paste and much higher total heat release.



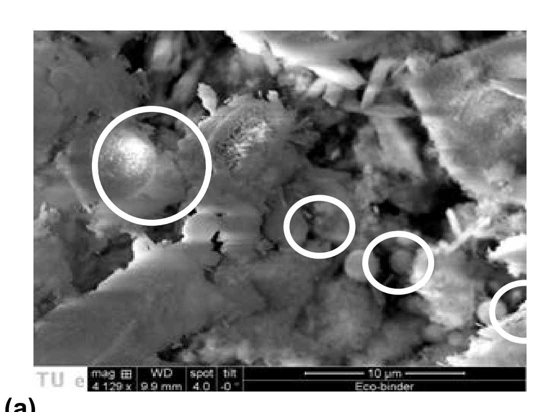
(a) **(b)**

Figure 3.1: (a) Cumulative heat production and (b) Normalized heat flow for Eco and Eco G.

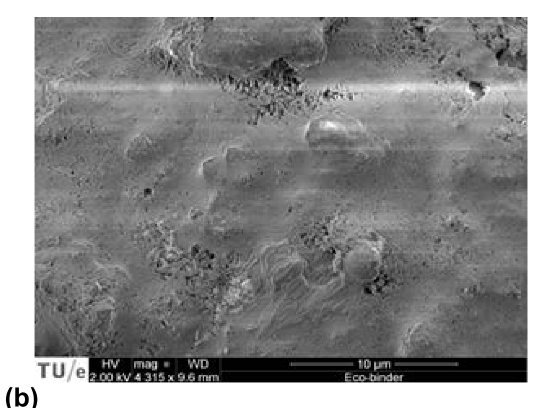
3.3 Influence of water/binder ratio

The final products and Eco reaction degree are evaluated by using Scanning Electron Microscopy (SEM) on sample, after 10 days.

As for WOPC, also in Eco composites, the w/b ratio influences the mechanical performances of the reacted paste. Figure 3.2 (a) and (b) displays the SEM picture of specimens with respectively high and low w/b ratio, by varying the binder amount.



(a)



(b)

Figure 3.2: SEM picture of (a) reacted Eco with w/b ratio 1 and (b) w/b ratio 0.9.

FA particles are visible in correspondence of white circle, testifying the impossibility to complete the reaction process within 10 days and instead will be reacting in a later stage. Application of an increasing amount of binder results in a denser and thicker layer on each wood fiber, increasing final mechanical strength [13]. However, the increasing amount of binder is only feasible until a certain limit, otherwise the increasing boards' density will not comply the stated requirements (450 kg/m^3).

3.4 Influence of pH

As previously mentioned, the low pH condition of the AAB generates a favourable environment for the maintenance of the wood integrity as well as for the binder reaction. However, the development of reaction products in alkali activated binder as FA, is linked with the pH level, as when 45-50% of the hydration process is reached, the kinetics of these reactions plunge to very low levels [14]. On the other hand a too aggressive alkaline environment can lead to the decomposition of the wood –wool strands. A comparison is made between Eco Q and a mixture of Eco Q (70%) and WOPC (30%) termed Eco QW70. The pH conditions in time is displayed in Figure 3.3. The decreasing trend of the pH in the reaction of Eco reaches the maximum value at 45 min. with a pH of 11.7. The early drop in the pH level creates an unsuitable environment, reducing the particles dissolution reaction [7]. The presence of OPC favors the pH conditions, by keeping them stable in time (pH $\simeq$11.8) for the first 2 h, because of the production of $Ca(OH)_2$. The enhancing rate of reacted particles into the binder results in a denser and thus stronger matrix.

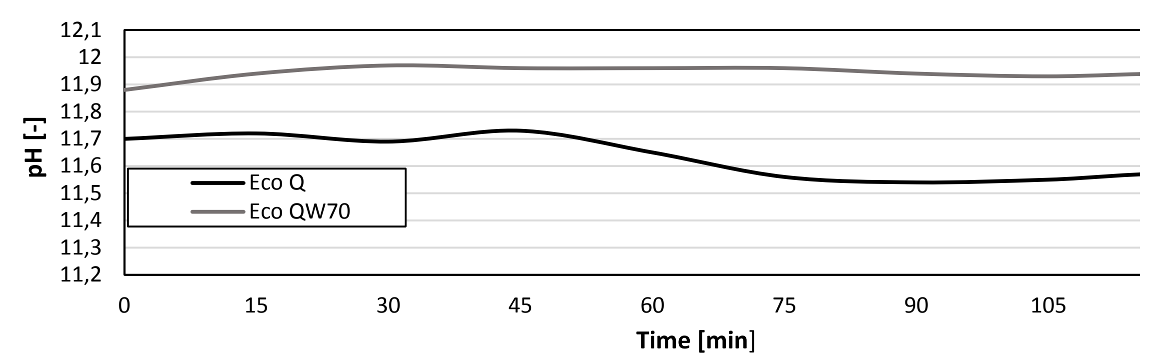


Figure 3.3: pH development of the mixture Eco Q and Eco QW70 in time.

3.5 Boards production

The manufacture of wood-wool binder boards (WWBB) can be performed by using two different methods, e.g. wet and dry method, depending on the type of binder applied. For cementitious binders like OPC, the dry method is successfully used. Firstly, the wood-wool is pretreated by using a solution of water and waterglass. Secondly, the binder is distributed on the wood-wool by sprinkling. The wet method (applied in case of AAB) is characterized by a pre-wetting treatment of the wood-wool strands to make them more flexible, in which the waterglass is included. At a later stage, the binder is spread on the wood-wool by using a slurry consisting of binder, water and SP (created separately). The addition of water into the AAB aims to distribute and dissolve homogeneously the alkali activator, increasing the pH and leading to a proper ion and cation distribution for the development of the reaction [7]. The application of the wet method is thus, necessary for starting the reaction process, before the distribution on the wood-wool strands. In comparison with AAB, OPC does not need the preparation of the slurry, because it is able to create optimal conditions for the reaction locally (pH ≃12), as they depend on the particle dissolution [5]. In this study, the wood-wool is pretreated with ⅓ of the total amount of water and waterglass (2.4% of mass of the binder), while the slurry is prepared by using a w/b ratio 0.67 with the addition of superplasticizer (2.4% of mass of the binder). The mixture applied is consisting of 30% WOPC + 70% Eco Q by mass of binder. After mixing, the slurry is applied on the wood-wool strands and mixed. A final amount of water (⅛ of the total) is distributed on the covered wood-wool in order to cover them homogeneously before the mineralized wood-wool is placed into molds. Subsequently, pressing is applied for 24 h and boards are afterwards sealed and cured for 10 days.

3.6 Bending strength

During the preliminary studies with AAB, it was found that the binder could not sufficiently develop strength since it was only partly reacted. This was not only the case with the AAB systems presented in this paper but also with other alkali binder systems studied. Although sufficient strength results were obtained in a mortar (binder + sand) the combination with wood was found to be unfavorable. Therefore, the addition of WOPC, and thus the application of a hybrid system (HS) is studied further. The aim is to enhance the activation of Eco, by favoring the process with an internal heat curing made by the hydration process. Figure 3.4 illustrates the comparison between the reference WWCB trend and the 30-70 1.5 mm and 30-70 2 mm. The HS is characterized by Eco Q and WOPC, 70% and 30% respectively. The use of hybrid system results in successful board performances compared to 100% AAB. The presence of WOPC has a beneficial effect on the Eco reaction. The heat released in

the early hydration acts in conjunction with the high pH in the aqueous medium, accelerating particles dissolution. This acceleration of hydration favours the precipitations of a larger amount of reaction products, enhancing the mechanical strength of the matrix [15].
Although lower than the reference, the hybrid system Eco QW70 1.5 mm provides enhanced properties respect to the 100% AAB, guaranteeing the stiffness and thickness requirements for the board. However, the reduced bending strength for such high density does not allow the comparison with WWCB. On the other hand the Eco QW70 2 mm board results in performance overcoming the reference, due to the greater binder/wood ratio.

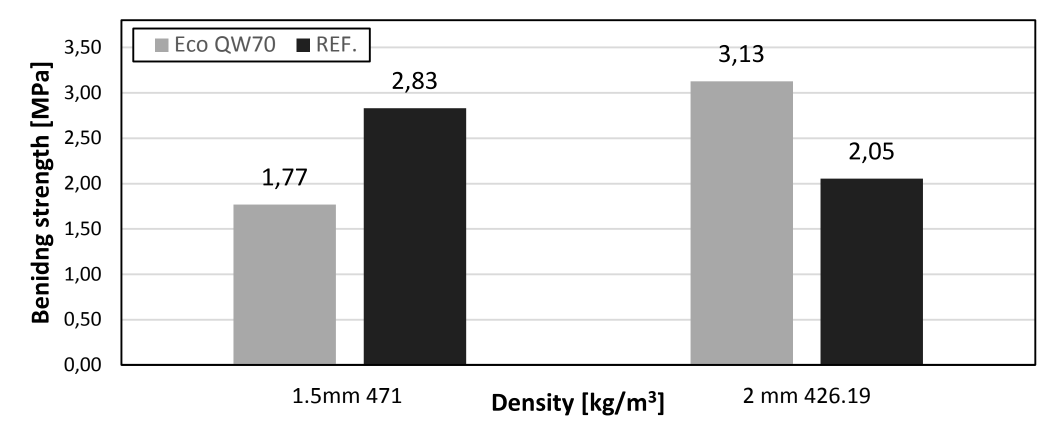


Figure 3.4: Bending test results comparison among Eco QW70 and the REF. WWCB.

4 Conclusions

In this research the application of an alkali activated binder into the wood wool composite is studied. The combination of an alkali system together with an organic material has never been developed, due to the sensitivity of organic materials in combination with the alkaline solution in which the binder should react. The following conclusions can be derived from the study:

- The reaction mechanism of an AAB, due to the dissolution of the activator and its ion distribution, makes the system much more sensitive to the amount of water applied, compared to OPC that only needs to be in a humid environment to be activated.
- As OPC, AABs are sensitive for retarders like glucose, as it prevents the ion dissolution and the further reaction of the binder. However, this phenomenon can increase the binder final mechanical performance in a later stage, increasing the heat released compared to the reference mix.
- The decreasing w/b ratio results in a denser and stronger matrix. The fibers results more bonded, due to the thicker, and stronger layer of binder covering them.
- The heat released during the WOPC reaction favors the dissolution of particles in the AAB, increasing the amount of reaction products and thus the mechanical strength.
- The more stable pH conditions created by the presence of WOPC enhance the reaction of the Eco Q, resulting in a stronger matrix.
- The optimal conditions for the manufacture of a board by using a hybrid system involve a high calcium content AAB and WOPC. The combination of the AAB system with the cementitious one provides a good mechanical strength and

respects the thickness requirements due to their positive interaction and stable pH level compared to a wood-wool binder board made of only AAB.

5 Acknowledgment

The authors would like to acknowledge STW-foundation, Dr. Jan van Dam (Wageningen UR), Knauf Insulation, ENCI B.V., Eltomation, and van Gansewinkel minerals for their provision of material, technology and financial support. Furthermore, the authors wish to express their gratitude to the following sponsors of the Building Materials research group at TU Eindhoven: Rijkswaterstaat Grote Projecten en Onderhoud; Graniet-Import Benelux; Kijlstra Betonmortel; Struyk Verwo; Attero; Enci; Rijkswaterstaat Zee en Delta-District Noord; Van Gansewinkel Minerals; BTE; V.d. Bosch Beton; Selor; GMB; Geochem Research; Icopal; BN International; Eltomation; Knauf Gips; Knauf insulation; Hess AAC Systems; Kronos; Joma; CRH Europe Sustainable Concrete Centre; Cement & Beton Centrum; Heros and Inashco (in chronological order of joining).

6 References

[1] P. D. E. Semple, “Wood-cement composites — Suitability of Western Australian mallee eucalypt , blue gum and melaleucas,” no. 04, 2004.

[2] Brian Ridout, *Timber Decay in Buildings: The Conservation Approach to Treatment*. 2013.

[3] S. Frybort, R. Mauritz, A. Teischinger, and U. Müller, “Investigation of mechanical interaction at the interface of wood-cement composites by means of electronic speckle pattern interferometry,” *Biosources.com*, vol. 7, no. 1970, pp. 2483–2495, 2012.

[4] A. Fernández-Jiménez and A. Palomo, “Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, no. 10, pp. 1984–1992, Oct. 2005.

[5] F. P. G. P. Barret, “Chemistry of Cements for Nuclear Applications,” 1992.

[6] F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes, and S. Jalali, “Alkali-activated binders: A review,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 22, no. 7, pp. 1305–1314, Jul. 2008.

[7] J. L. Provis, *Alkali Activated Materials*, vol. 13. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014.

[8] M. H. Simatupang and R. L. Geimer, “Inorganic binder for wood composites: feasibility and limitations,” 1992.

[9] M. C. Garci Juenger and H. M. Jennings, “New insights into the effects of sugar on the hydration and microstructure of cement pastes,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 32, no. 3, pp. 393–399, Mar. 2002.

[10] H. J. H. B. G.C.H. Doudart de la Grée, Q.L. Yu, “THE EFFECT OF GLUCOSE ON THE HYDRATION KINETICS OF ORDINARY,” pp. 1–6, 2015.

[11] X. Gao, Q. L. Yu, and H. J. H. Brouwers, “Reaction kinetics, gel character and strength of ambient temperature cured alkali activated slag–fly ash blends,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 80, pp. 105–115, 2015.

[12] W. Ma and P. W. Brown, “Hydrothermal reactions of fly ash with $Ca(OH)2$ and $CaSO4 \cdot 2H2O$,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 27, no. 8, pp. 1237–1248, Aug. 1997.

[13] E. . Kearsley and P. . Wainwright, “The effect of porosity on the strength of foamed concrete,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 32, no. 2, pp. 233–239, Feb. 2002.

[14] J. M. Miranda, a. Fernández-Jiménez, J. a. González, and a. Palomo, "Corrosion resistance in activated fly ash mortars," *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, no. 6, pp. 1210–1217, 2005.

[15] I. García-Lodeiro, a. Fernández-Jiménez, and a. Palomo, "Variation in hybrid cements over time. Alkaline activation of fly ash–portland cement blends," *Cem. Concr. Res.*, vol. 52, pp. 112–122, Oct. 2013.

V. Caprai
Ir.ing. G.C.H. Doudart de la Grée
Dr. Q.L. Yu
Prof.dr.ir H.J.H. Brouwers
Faculty of the Built Environment
P.O. Box 513
5600 MB Eindhoven
The Netherlands
G.C.H.Doudart.de.la.Gree@tue.nl

Van de Wouw, P.M.F.; Florea, M.V.A.; Moerdijk, G.I.; Brouwers, H.J.H.

Volume Reduction of Neutron-Induced Activated Concrete by Optimised Crushing

1. Introduction

One of the most difficult recycling of materials from construction and demolition waste comes from the nuclear facilities. The number of functional power plants units in EU in March 2014 is 131 [1] with 4 new units that are under construction. These units are distributed in 14 of 28 countries of EU [2] and the nuclear power plants have produced more than one quarter of the net electricity generated in the EU-27 in 2010 (27.3 %) [3].
Worldwide, 138 nuclear reactors have been shut down until 2012, but only 17 have been fully decommissioned. Furthermore, following the recent Fukushima nuclear disaster, Germany has shut down eight of its reactors in 2011, and fixed a strict plan in which three more units are to be closed until 2020 and the remaining units until 2022 [4]. Beside this drastic change, also Italy has declared its will to become non-nuclear [5] and even the dominant producer of nuclear power of EU, France plans to cut the nuclear power's electricity contribution by more than a third by 2025 [6]. Beside the main nuclear power plants, there are other facilities that also need to be decontaminated and recycled, e.g. research reactors, particle accelerators, isotope productions plants and even uranium mines.
This emergent problem of immobilizing recycled radioactive concrete can only be tackled if new approaches and technologies that facilitate a safer, faster and cheaper decommissioning are developed. Improvements are already proposed in order to decontaminate radioactive concrete with long lived nuclides using liquid decontamination based on sodium carbonate or sodium hydrocarbonate [7]. However, there is a rapid expansion of decommissioning activity, with estimated costs in the order of tens of billions of dollars only in the coming 10 years. Furthermore, new guides for constructing nuclear plants is needed as the first generations of nuclear power plants were designed without considering the full extent of the decommissioning process.

The recycling of radioactively contaminated concrete with the generation of non-contaminated aggregates will greatly decrease the volume of such wastes and the need for cost intensive and potentially unsafe immobilisation treatments or isolate, manage and monitor solutions which last for decades.

Worldwide, concrete in radiation shields is exposed to neutrons producing radioactive isotopes (Eu-152, Eu-154, Co-60, K-40 and Pb-210) from elements present in concrete. When decommissioned, bulky sections of these structures have to be treated and disposed as radioactive waste resulting in costly operations. The goal of this study is to reduce the volume of radioactive material. For testing, neutron-induced activated concrete from a cyclotron vault can be used.

According to B. Min et al. [8] radionuclides are concentrated within the hardened cement paste (HCP) of the concrete. Removal of HCP, from both coarse and fine recycled concrete aggregates (RCA), is possible with the use of a modified jaw crusher [9], [10]. Hereby, concrete is better separated into its original constituents, namely HCP

and aggregates. The obtained fractions can be analysed for radionuclides. The fines fraction liberated from the RCA originates from the cement stone and is expected to show increased levels of radiation, indicating a concentration of the radio-isotopes present. Subsequently, the coarse and fine aggregates produced are thought to show lower levels of radiation and can be exempted from being radioactive concrete waste and processed regularly. As gravel and sand fractions make up a considerable part, the volume of the radioactive material could therefore be substantially reduced. Consequently the volume can become manageable and overall costs could be reduced significantly. Figure 1 shows a representation of the decontamination process foreseen.

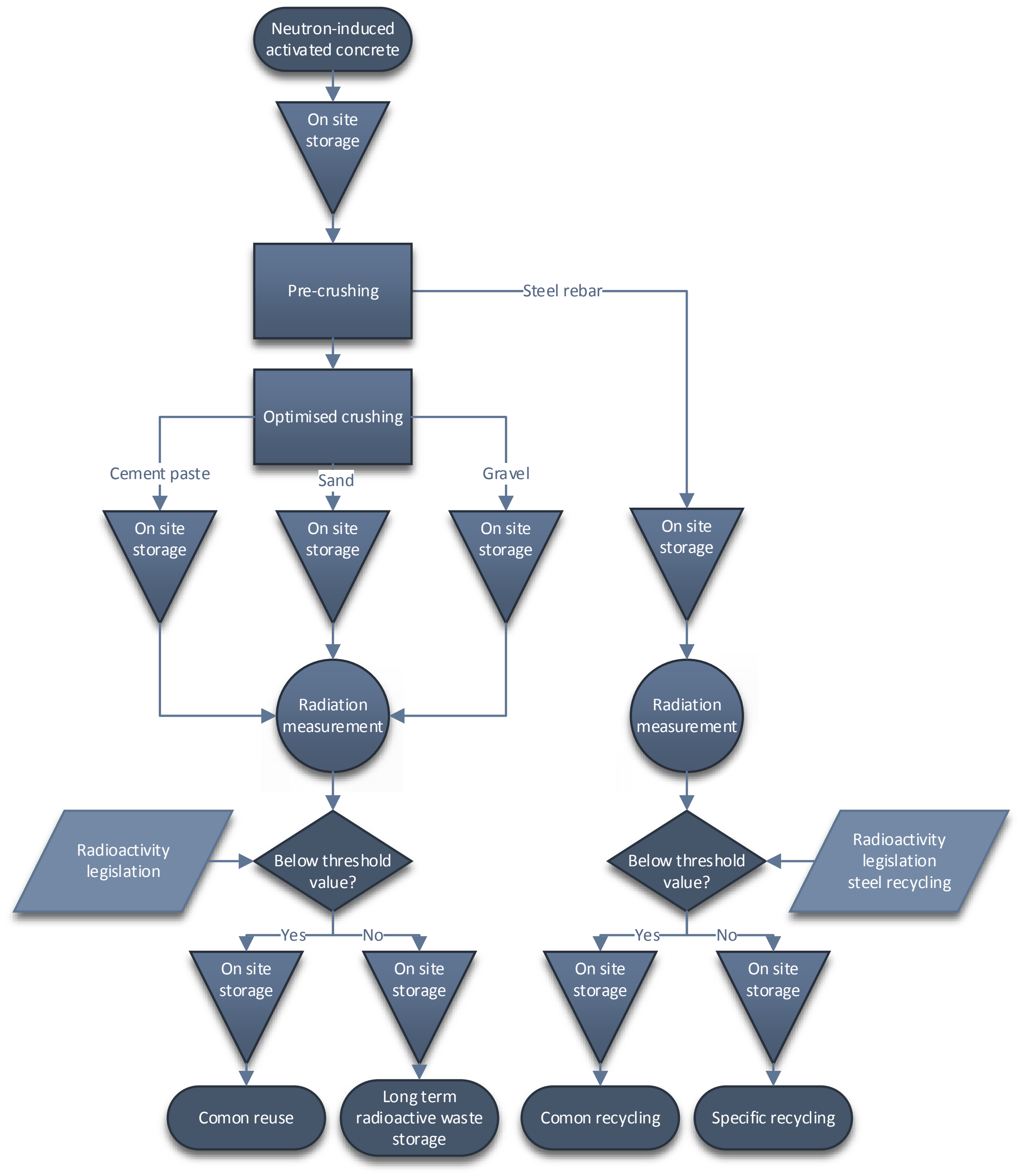


Fig.1: Process scheme optimised crushing towards recycling of activated concrete

This study focusses on determining the effectiveness of regular jaw crushing aimed at radionuclide extraction and towards optimisation of this method.

2. Experimental program

2.1. Raw Materials

During the renovation and evacuation process of the building for the AVF-cyclotron at Eindhoven University of Technology (TU/e), concrete sections and shielding materials need to be handled. The AVF-cyclotron was used for research purposes and the production of radionuclides for medical applications (I-123 and Rb-81). Because of the loss of protons at extraction from the cyclotron, in the focusing and collimating during transport of the beam in the vacuum beam-guiding systems (BGS), and the stopping of the protons at the target, metal sections, the BGS, and the targets became activated. The nuclear reaction used for the production of radionuclides at the target caused the emission of neutron which permeated the reinforced concrete for three decades. These neutrons gave rise to the (radioactive) activation of the reinforced concrete. Europium (Eu-152 and Eu-154), Potassium (K-40), Lead (PB-210) and Cobalt (Co-60) were characterised, using gamma-ray spectrometry (GRS), as the main elements contributing to (radioactive) activation determining the level of radioactivity in concrete. Therefore, after the decommissioning phase, the activated concrete becomes a low level radioactive waste.

Comparable activation of reinforced concrete is found in shielding walls and reactor vessels of light water reactors in nuclear plants [11]. Since this is the predominant reactor type, this research can be expanded to the decommissioning of the majority of nuclear power plants [12].

The samples of the raw materials are taken from reinforced concrete floor below the Xe-J irradiation setups of the cyclotron, producing an average net rate of radiation at the surface between 100 and 500 nGy/h. In total, 10.6 kg of mostly flaky and elongated concrete fractions with a maximum thickness of 25 mm have been selected for this study, ensuring radio-activation analysis to be carried out on the initial concrete.

2.2. Experimental process

To detect tracer level radioactive elements from neutron-irradiation, radio-activation analysis is carried out on the materials using GRS in a counting setup with a Ge-detector. The total initial material is analysed for radionuclides using a 1.0 l Marinelli-beaker (MB) in the GRS setup.

Before crushing, the particle size distribution (PSD) of the materials is determined according to EN 933-1 and EN 933-2 [13], [14]. Furthermore, a GRS analysis is performed on all material. In total 7 MBs were filled and analysed. Subsequently, all concrete is recombined and crushed concurrently using a lab-scale jaw crusher fitted with waved jaws and a closed side setting of 25 mm. The complete material is then re-analysed for radioactivity. Once more, the material was divided over 7 MBs to re-analyse the material in total.

On the crushed material, the new PSD is determined. Simultaneously, the material is split in fractions. Next to the mesh sizes described in EN 933-2 [14] additional sieve sizes (45 mm, 22.4 mm, 11.2 mm, 5.6 mm, 2.8 mm, 1.4 mm, 710 μm, 355 μm, 180 μm, 91 μm) were added increasing the detail of the study.

Every fraction is then crushed further and milled in a ball mill before determining their density using a helium pycnometer. Finally, all individual fractions are analysed for radionuclides using 250 ml LDPE wide-mouth bottles containing ±100 ml material.

3. Results and discussion

In Figure 2 the PSDs resulting from the extended sieve analysis of both the initial and crushed concrete is displayed as sieve fraction and as cumulative value.

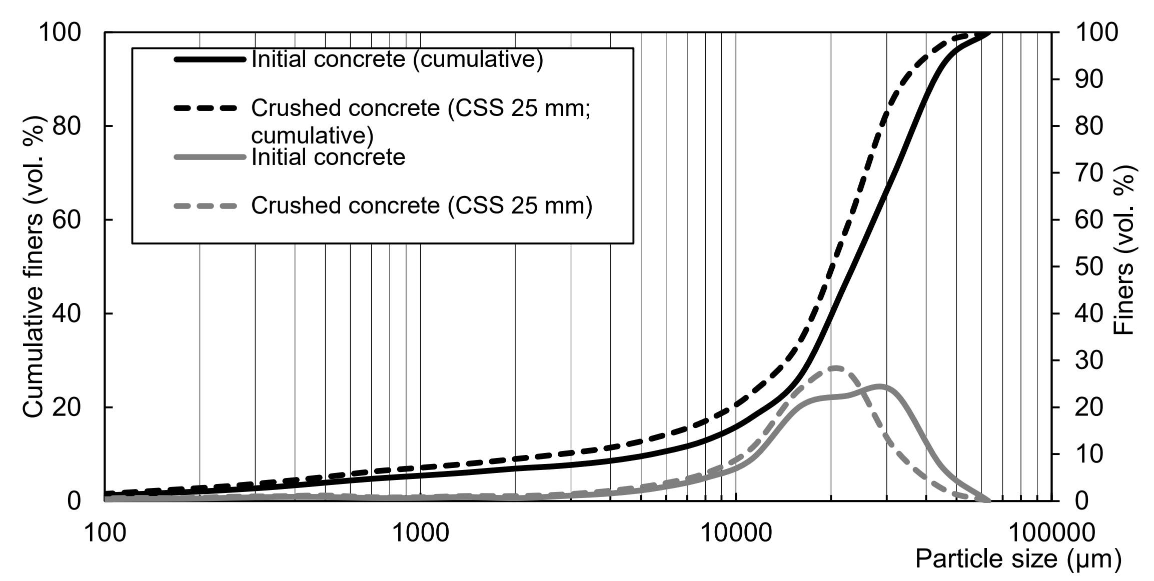


Fig. 2: Particle size distributions of initial and crushed concrete

After milling, the density of the various fractions is determined via helium pycnometer. The results are displayed in Figure 3.

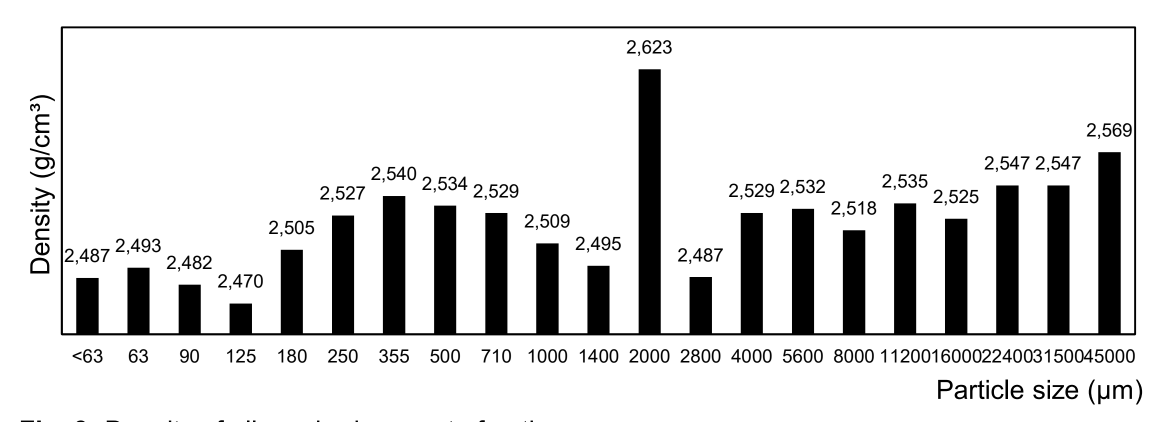


Fig. 3: Density of all crushed concrete fractions

According to Florea and Brouwers [9], [10], α-quartz content, and therefore river aggregate content (98% SiO_2), can be determined through density. This will be a step towards relating radioactivity with HCP content, but in order to give quantitative results, also a chemical analysis of the fractions needs to be performed. According to the results in Fig.3, there might be other factors influencing the density trend. Artefacts included by crushing and / or milling (plate-shaped, thin particles) can influence the

results (1 - 4 mm range). Next to that, the separation efficiency of sieving could be of influence to the final result [9]. In order to obviate this, wet sieving could be applied.

For GRS, the MB limits both the total test size and the particle size of the material. While the concrete is produced with aggregates up to 32 mm, the distance between inner and outer wall of the 1 litre MB is only 25 mm. Larger particles, however, can be entered when flaky or elongated.
In order to minimise the crushing of the coarse aggregates within the concrete, producing silicate fines, the CSS of the crusher has been set to 25 mm. When choke-feeding the crusher, flaky or elongated material cannot rotate to align with the jaws of the crusher and will therefore be crushed.

The accuracy of GRS is influenced by the geometrical relationship between source and detector [15]; the MB (and calibration) used is designed to minimise the variables in this. Of the initial pre-crushed concrete particles ±10 litre is selected to be large enough to be crushed, yet small enough to fit the MB. This in turn does not allow for good packing while creating an inhomogeneous material leaving many voids between the particles and thus results in inconsistent results. After crushing, the same material is redistributed over the sample holders and analysed once more. Here, packing and homogeneity is improved resulting in a better detection of radioactive concentration and less divergent, therefore more accurate, results which can be seen in Figure 4. Pb-210 deviates from this trend; this can be attributed to the redistribution of the material over the seven MBs. Here one out of seven tested negative for Pb-210, greatly influencing the standard deviation.

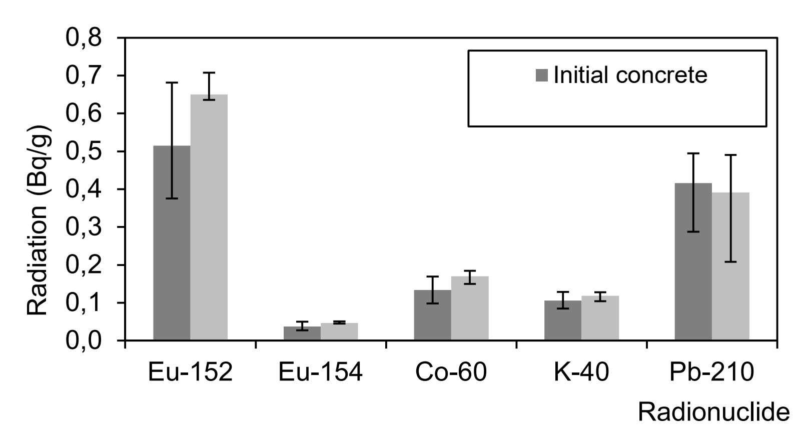


Fig. 4: Activity concentration of mayor radionuclides of initial concrete and crushed concrete

Since the deviation of radioactive concentration on the total of crushed concrete in contrast with the total of initial concrete is reduced significantly, the accuracy of the measurement is therefore higher. Since the measurement is on the exact same material, GRS testing of the initial material is therefore obsolete. When solely testing the total of material after crushing, this eliminates the limitations to the size and shape of the initial material imposed by the use of a MB in the GRS-setup.

After GRS analysis on the total PSD, the material is split into fractions and re-analysed. Figure 5 represents the radionuclide activity concentration of every individual fraction.

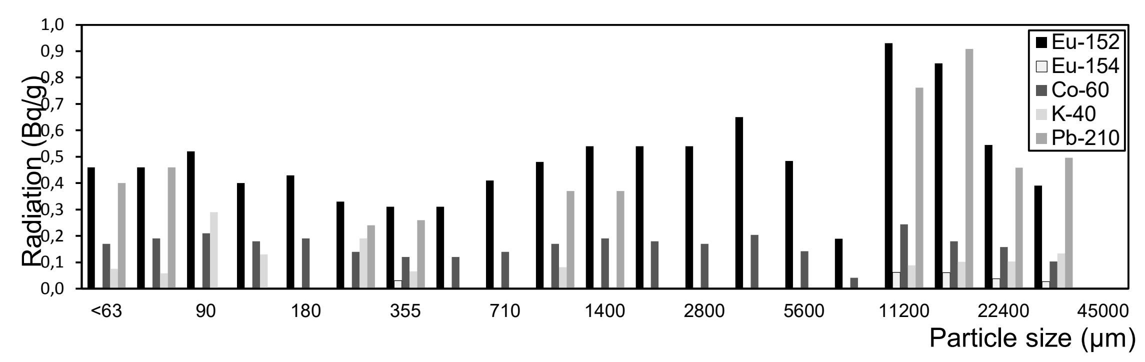


Fig. 5: Radioactive concentration of mayor radionuclides present in RC fractions.

When relating particle size to radioactive concentration, a relation can be found. To avoid crushing induced artefacts the 0 - 1 mm particle range is observed since the paste content in these fractions is more stable [9]. The graph of Figure 6 displays the relation between aggregate content and radionuclide activity concentration within the concrete fractions.

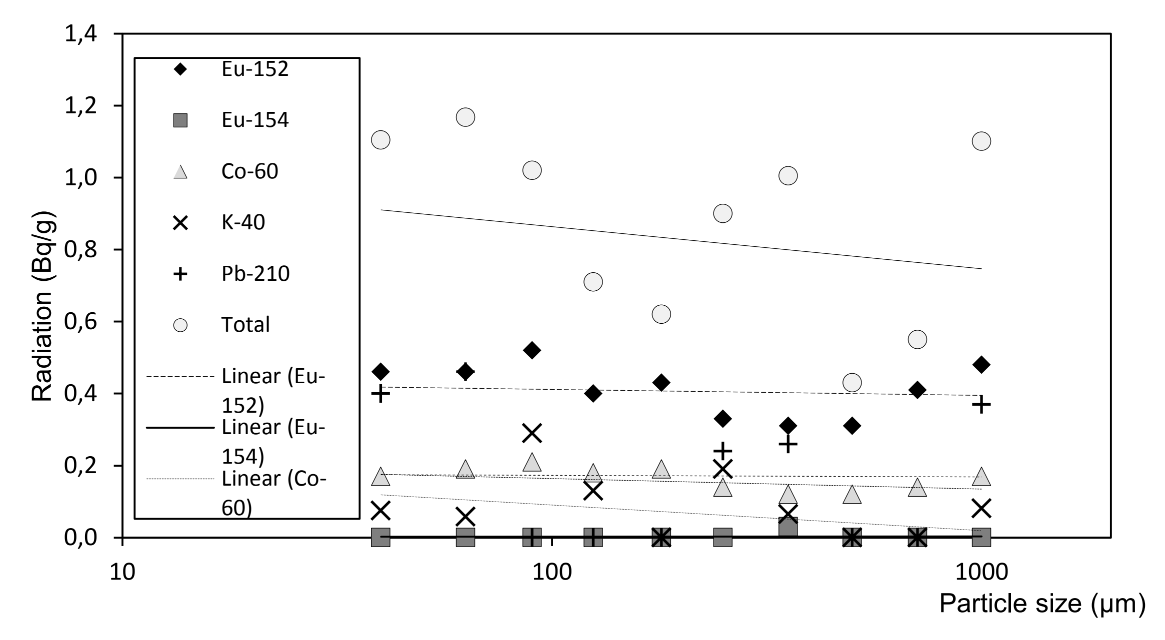


Fig. 6: Relation between radioactivity and particle size

For every radionuclide, the overall trend is that radiation decreases with an increase in aggregate concentration. This is in line with literature stating radionuclides are concentrated within the HCP of the concrete [8].

The exemption or clearance limits for K-40, Co-60, Eu-152, Eu-154, and Pb-210, according to Dutch legislation, are respectively 100, 1, 10, 10, and 100 Bq/g [16]. Hence, all materials used in this study are, below the exemption or clearance limits for radiation. Nevertheless, additional safety precautions have been taken to prevent and capture airborne particles to prevent inhaling.

In the case of elevated activation (nuclear power plants), the activation mechanism is similar (neutron irradiation). The results can therefore be extended to concrete exceeding the clearance limits.

According to the results, regular jaw crushing does not enable the extraction of fractions from the bulk which are below the exemption level. Results, however, show that with a better separation between aggregate and HCP, it might be possible to do so, minimising the volume of material to be treated as radioactive waste.

4. Conclusions

Based on the presented results and discussion it is possible to conclude that:

- Neutron-induced activation of reinforced concrete from a cyclotron vault is comparable with the activation of reinforced concrete found in shielding walls and reactor vessels of light water reactors in nuclear plants. This being the predominant reactor type allows expansion of this research to the decommissioning of the majority of nuclear power plants,
- In comparison to initial concrete, gamma-ray spectrometry measurements on crushed concrete results in less divergent and therefore more accurate results.
- The overall trend shows that radiation decreases with an increase in aggregate concentration. This indicates radionuclides are most probably concentrated within the HCP of the concrete.
- Regular jaw crushing does not concentrate the radionuclides within a specific fraction.
- A better separation between aggregate and HCP might enable the extraction of fractions from the bulk which are below the exemption level.

Acknowledgement

This study is made possible by the EU project S(P)EEDKITS. S(P)EEDKITS has received funding from the European Union's Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013) under grant agreement n° 284931.

References

[1] European Nuclear Society, 'Nuclear power plants in Europe', 2015. [Online]. Available: http://www.euronuclear.org/info/encyclopedia/n/nuclear-power-plant-europe.htm.

[2] International Atomic Energy Agency, 'The Database on Nuclear Power Reactors', 2015. [Online]. Available: http://www.iaea.org/pris/.

[3] European Commission Eurostat, 'Electricity production, consumption and market overview', 2014. [Online]. Available: http://epp.eurostat.ec.europa.eu/statistics_explained/index.php/Electricity_production,_consumption_and_market_overview.

[4] B. und R. Bundesministerium fur Umwelt, Naturschuts, 'Gesetz über die friedliche Verwendung der Kernenergie und den Schutz gegen ihre Gefahren (Atomgesetz)', 2015. [Online]. Available: http://www.gesetze-im-internet.de/atg/BJNR008140959.html.

[5] World Nuclear Association, 'Nuclear Power in Italy', 2014. [Online]. Available: http://www.world-nuclear.org/info/Country-Profiles/Countries-G-N/Italy/.

[6] H. Sokolski, 'Post-Fukushima, Nuclear Power Changes Latitudes', *Newsweek*, 2011. [Online]. Available: http://www.newsweek.com/post-fukushima-nuclear-power-changes-latitudes-66311.

[7] A. Yu. Yurchenko, Yu. V. Karlin, A. N. Nikolaev, O. K. Karlina, A. S. Barinov, 'Decontamination of radioactive concrete', *At. Energy*, vol. 106, no. 3, pp. 225–230, 2009.

[8] B. Y. Min, W. K. Choi, and K. W. Lee, 'Volume reduction of dismantled concrete wastes generated from KRR-2 and UCP', *Nucl. Eng. Technol.*, vol. 42, no. 2, pp. 175–182, 2010.

[9] Florea, M. V . A., Brouwers, H. J. H., 'Properties of various size fractions of crushed concrete related to process conditions and re-use', *Cem. Concr. Res.*, vol. 52, pp. 11–21, 2013.

[10] M. V. a. Florea, Z. Ning, and H. J. H. Brouwers, 'Activation of liberated concrete fines and their application in mortars', *Constr. Build. Mater.*, vol. 50, pp. 1–12, Jan. 2014.

[11] A. Hasegawa, M. Kinno, M. Satou, N. Kakinuma, K. Abe, K. Kimura, M. Uematsu, K. Hayashi, M. Nakata, T. Tanosaki, R. Yoshino, M. Sato, and S. Ito, 'Materials selection and activity evaluation system to reduce radioactive waste from steel reinforced concrete of nuclear plants', in *Pacific Basin Nuclear Conference 2006. Sydney, N.S.W.: Australian Nuclear Association*, 2006, pp. 918–923.

[12] D. Bodansky, *Nuclear energy; principles, practices, and prospects*, 2nd ed. Springer-Verlag New York, 2004.

[13] DIN EN 933-1, 'Prüfverfahren für geometrische Eigenschaften von Gesteinskörnungen.' 1997.

[14] DIN EN 933-2, 'Bestimmung der Korngrößenverteilung Analysensiebe, Nennmaße der Sieböffnungen.' 1995.

[15] Adams, F., Dams, R., *Applied Gamma-ray Spectrometry*, 2nd ed. 1970.

[16] Ministerie van Economische Zaken, *Ministeriele Regeling, Uitvoeringsregeling Stralingsbescherming EZ*. Netherlands, 2013.

Authors:

ir. P.M.F.van de Wouw — P.M.F.v.d.Wouw@tue.nl
dr. Dipl.-Ing. M.V.A.Florea — M.V.A.Florea@tue.nl
ir. G.I. Moerdijk — G.I.Moerdijk@tue.nl
prof.dr.ir. H.J.H. Brouwers — Jos.Brouwers@tue.nl
Eindhoven University of Technology
P.O. Box 513
5600 MB Eindhoven, the Netherlands

Aycil, H.; Kropp, J.

Scale up des Porenbetonrecyclings

Einleitung

Porenbeton wird aus feiner quarzitischer Gesteinskörnung, Bindemittel, Treibmittel, ggf. Zusätzen und Wasser mittels Dampfhärtung hergestellt und ist aufgrund seiner hohen Porosität ein vergleichsweise leichter, mineralischer Baustoff [1]. Aufgrund seiner leichten Verarbeitbarkeit und seiner guten Dämmeigenschaft wird Porenbeton, auch wegen gestiegener Anforderungen an die Dämmung der Gebäudehülle, im Hochbau seit mehreren Jahrzehnten verstärkt eingesetzt. Der jährliche Absatz von Porenbeton in Deutschland lag im Zeitraum von 1996 bis 2008 zwischen 2,5 und 5 Mio. m³ [2, 3]. Ein Großteil der bisher verbauten Porenbetonsteine und –elemente befinden sich noch im Gebäudebestand.
Im Gegensatz zu anderen mineralischen Baurestmassen, z. B. aus Beton, ist eine Verwendung von Porenbetonbruch im Straßenbau oder für die Herstellung von Recyclingbeton als Gesteinskörnung angesichts seiner verhältnismäßig geringen Festigkeit und geringen Frostbeständigkeit ausgeschlossen. Ungenutztes sortenreines Material kann aufbereitet und in geringen Mengen in der Produktion von neuen Porenbetonsteinen bzw. als Ölbinder, Wärmedämmschüttung, Dachbegrünungssubstrat oder Hygienestreu eingesetzt werden. Hierfür werden Produktionsabfälle der Porenbetonwerke verwendet. Im Gegensatz zu diesen Produktionsabfällen enthält Abbruchmaterial i. d. R. Fremdstoffe, wodurch die Möglichkeit einer Wiederverwertung dieses Materials erschwert wird. Derzeit landet Porenbeton nach seiner Nutzung auf der Deponie. Auch die Porenbetonindustrie bietet keine alternativen Verwertungswege an [4, 5]. Es wird lediglich auf die Deponierbarkeit von Porenbeton gemäß Klasse I nach der TA Siedlungsabfall hingewiesen. In [6] werden aber auch Bemühungen zur Verwendung von Porenbetonschutt für die Produktion von neuen Steinen erwähnt. Aufgrund geringer Deponiekapazitäten, hoher Deponiegebühren, gesetzlicher Verpflichtungen zur Recyclingfähigkeit von Produkten und deren Abfällen sowie zur Schonung von Primärstoffen ist es unabdingbar, Verwertungsalternativen für dieses problematische Abbruchmaterial zu finden.
Die Amtliche Materialprüfungsanstalt der Freien Hansestadt Bremen (MPA Bremen, ein Geschäftsbereich der Stiftung Institut für Werkstofftechnik Bremen) in Kooperation mit der Forschungsvereinigung Recycling und Wertstoffverwertung im Bauwesen e. V. (RWB Bremen) sowie der Hochschule Bremen hat daher Verwertungsstrategien auf einem hohen Niveau für Abbruch aus Porenbeton entwickelt [7, 8, 9] und diese im Labormaßstab bereits erfolgreich umgesetzt. Es wurden Recyclingprodukte für den Mauerwerksbau (Formsteine und Mörtel) mit guten bautechnischen Eigenschaften hergestellt. Weitere Untersuchungen zur Verwertung von Porenbetonrezyklaten sind in [10] bis [15] beschrieben.
In Vorbereitung eines Demonstrationsvorhabens zum Einsatz der o. g. Recyclingprodukte in einem Bremer Bauvorhaben, wofür die Verfügbarkeit einer großen Menge an Porenbeton-Recyclingprodukten erforderlich ist, mussten die Laborergebnisse zunächst auf eine industrielle Produktion übertragen werden. Dies war Ziel des Vorhabens FV 212 [16]. Auf den Anlagen der Industriepartner Berding Beton GmbH im Werk Bremen sowie Stebah GmbH & Co. KG in Stuhr sollten Mauersteine und Mauermörtel hergestellt und anschließend deren Produkteigenschaften ermittelt werden.

Porenbetonrezyklat

Das Porenbetonrezyklat wurde von der Firma Brockmann Recycling GmbH in Nützen bezogen. Diese sortierte den Porenbetonabbruch von den angelieferten Abbruchmaterialien aus und lagerte ihn in Containern auf einer überdachten Fläche zwecks Lufttrocknung. Die Aufbereitung des Recyclingmaterials erfolgte in einem Backenbrecher mit nachgeschalteter Klassierung über Siebe. Vor dem Brechvorgang wurden Fremdstoffe manuell wie auch maschinell aussortiert. Das gebrochene und klassierte Material wurde homogenisiert und anschließend in Big Bags gefüllt. Für das Vorhaben wurde die Körnung 0 bis 8 mm verwendet. Die Kornrohdichte des Porenbetonrezyklats betrug ca. 1,2 Mg/m³ und deren Wasseraufnahme nach 24 Stunden 43,5 M.-%, wobei nach 30 Minuten bereits eine Wasseraufnahme von 41,4 M.-% zu verzeichnen war. Die Schüttdichte des Materials lag bei 0,63 Mg/m³ und es wurde ein Sulfatgehalt von 3 M.-% festgestellt. Die Sieblinie der verwendeten Rezyklatkörnung ist in Abb. 1 dargestellt.

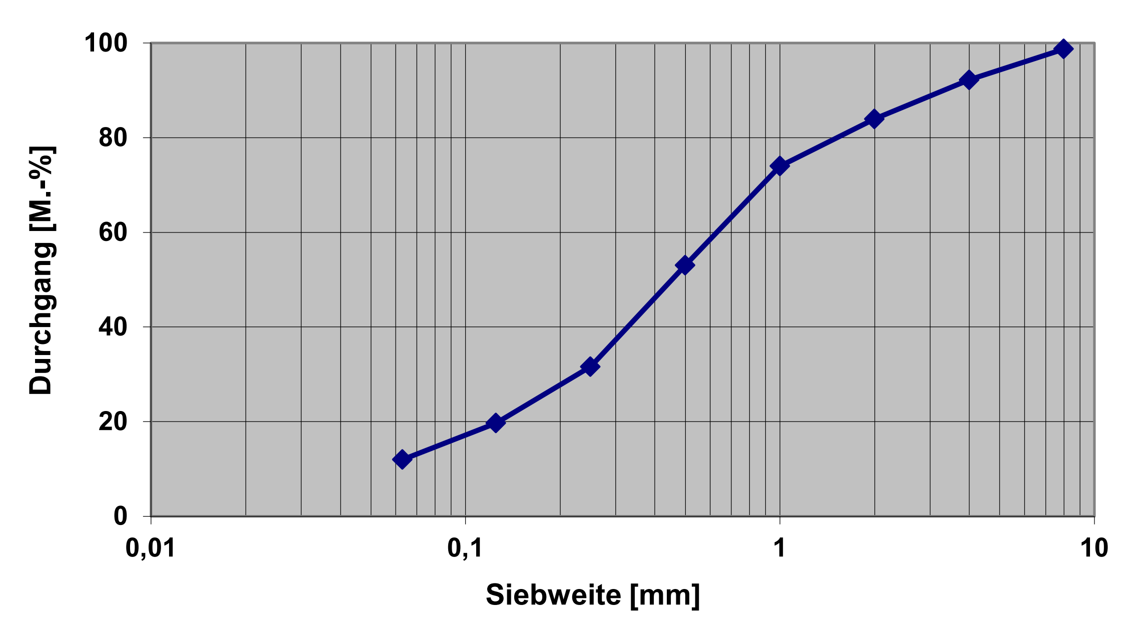


Abb. 1: Sieblinie Porenbetonrezyklat 0/8 mm

Rezepturen und Produktion

In umfangreichen Laborversuchen wurden jeweils zwei geeignete Rezepturen für die industrielle Fertigung der Recyclingbaustoffe entwickelt. Um das Risiko für ein mögliches Sulfattreiben zu minimieren, wurde ein Portlandzement mit hohem Sulfatwiderstand (HS-Zement) verwendet. Bei der Steinproduktion wurden beide Rezepturen zusätzlich mit einem üblichen Portlandzement hergestellt, da dieser direkt aus dem Silo des Industriepartners in den Mischer dosiert werden konnte und dadurch der Produktionsprozess nahezu automatisch vollzogen werden konnte. Die Zugabe des HS-Zements hingegen konnte nur manuell erfolgen. Für die Produktion der Steine wurden Zementgehalte von ca. 180 kg/m³ (Rezepturen S3, S4) und 360 kg/m³ (Rezepturen S1, S2) gewählt. Neben Porenbetonrezyklat und Zement enthielten die Rezepturen Steinkohlenflugasche und Wasser. Die Ausgangsstoffe wurden gemischt und der erdfeuchte Frischbeton in einer Rüttelpresse zu stabilen Steinrohlingen mit den

Abmessungen von ca. 250 x 120 x 100 mm verdichtet. Insgesamt wurden aus ca. 8 m³ Frischbeton etwa 2.300 Formsteine hergestellt. Während bei den ersten Mischungen das Porenbetonrezyklat zunächst vorgenässt wurde, bevor die restlichen Komponenten dosiert wurden, konnte in den folgenden Mischungen aufgezeigt werden, dass auf die Vornässung des Recyclingmaterials verzichtet werden kann, wodurch eine zeitlich effizientere Produktion gewährleistet werden konnte.

Tab. 1: Rezepturen Mauersteine

Ausgangsstoffe	Rezepturen [kg/m³]			
	S1	S2	S3	S4
Porenbetonrezyklat 0-8 mm	629	642	644	671
CEM I 42,5 R	361	0	182	0
Steinkohlenflugasche	70	76	76	73
CEM I 42,5 R-HS/NA	0	368	0	190
Gesamtwasser	505	517	492	515
$w/z_{eff.}$	0,68	0,68	1,24	1,24

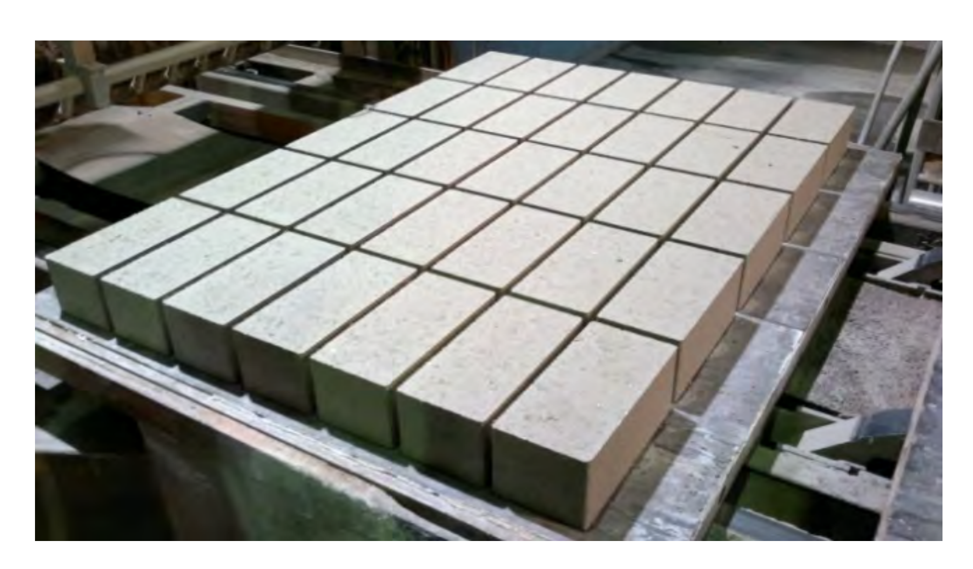


Abb. 2: Mauerstein-Rohlinge nach dem Verlassen der Verdichtungsanlage

In weiteren Laboruntersuchungen wurden zwei Rezepturen für die Herstellung von Werktrocken-Mauermörtel entwickelt. Die Untersuchungen verfolgten das Ziel, einen Leichtmauermörtel LM36 gemäß DIN V 18580 herzustellen. Dabei sollten die Frischmörteleigenschaften mit geeigneten Zusätzen optimiert werden.
Die optimierten Rezepturen bestanden aus getrocknetem Porenbetonrezyklat, Zement mit hohem Sulfatwiderstand sowie den Zusätzen Methylhydroxyethylcellulose und Luftporenbildner (M1) bzw. Weißkalkhydrat CL90 (M2). Die Komponenten wurden in dem Trockenmischer der Firma Stebah aus Stuhr gemischt und in Säcke abgepackt. Insgesamt wurden je Rezeptur etwa 38 Säcke Werktrockenmörtel aus jeweils 600 kg der Trockenkomponenten hergestellt.

Tab. 2: Rezepturen Werktrocken-Mauermörtel

Ausgangsstoffe	Rezepturen [kg/m³]	
	M1	M2
PB-Rezyklat 0-8 mm	486	524
CEM I 42,5 R/HS-NA	377	305
Methylhydroxyethylcellulose	0,863	0,854
Luftporenbildner	0,043	0
Weißkalkhydrat CL90	0	24,2
Gesamtwasser	452	521
$w/b_{eff.}$	0,67	0,92



Abb. 3: Produzierte Werktrockenmörtel der Rezepturen M1 und M2 in Gebinden à 16 kg

Eigenschaften der Recyclingsteine

Die Recyclingsteine der Rezepturen S1 und S2 wiesen nach 28 Tagen Druckfestigkeiten von ca. 15 N/mm² bei einer Trockenrohdichte unterhalb von 1,2 Mg/m³ auf. Die Endfestigkeit wurde nach 56 Tagen erreicht und betrug ca. 20 N/mm². Eine Einstufung dieser Steine kann in die Druckfestigkeitsklasse 8 bzw. 12 sowie in die Rohdichteklasse 1,20 gemäß DIN V 18152-100:2005-10 erfolgen.
Die Druckfestigkeit der Recyclingsteine der Rezepturen S3 und S4 betrug nach 28 Tagen ca. 5 N/mm². Sie steigerte sich bis zu einem Alter von 90 Tagen auf ungefähr 10 N/mm² bei einer Trockenrohdichte unterhalb von 1,0 Mg/m³. Diese Steine können in die Rohdichteklasse 1,00 und die Druckfestigkeitsklasse 4 gemäß der o. g. Norm eingeordnet werden.
Hinsichtlich der Abweichung der Steinabmessungen zum Sollmaß können die Steine i. d. R. der Abmaßklasse D3 gemäß DIN EN 771-3:2005-05 zugeordnet werden.
Die Schwindverformung der Steine bei einer Lagerung im Normalklima 20/65 betrug nach einem Jahr weniger ca. 1,9 mm/m. Das Quellmaß lag bei einer Lagerung im Feuchtklima 20/95 zwischen 0,2 und 0,8 mm/m, wobei das Endquellmaß bereits nach vier Wochen erreicht wurde.

Die Wasseraufnahme der Steine lag zwischen 2 und 10 kg/(m·$h^{0,5}$). Hierbei zeigte die Unterseite der Steine ein stärkeres Saugvermögen auf als die Oberseite.
Eine Frostbeanspruchung mit 14 Frost-Tau-Wechseln zwischen -20 und +20°C wurde von den Steinen der Rezepturen S1 und S2 ohne Schäden überstanden.

Tab. 3: Druckfestigkeiten, Trockenrohdichte und Elastizitätsmodul der Mauersteine

Rezeptur	Druckfestigkeit [N/mm²] nach					Trockenrohdichte [Mg/m³] nach	E-Modul [N/mm²] nach
	2 d	7 d	28 d	56 d	90 d	28 d	28 d
S1	8,7	11,7	14,8	18,4	18,6	1,15	8.100
S2	11,9	16,2	16,0	20,3	20,0	1,18	9.700
S3	3,5	4,7	5,3	9,0	9,8	0,98	4.800
S4	4,8	6,4	6,2	9,6	11,0	1,00	5.300
Zuordnung in eine Druckfestigkeitsklasse gemäß DIN V 18152-100:2005-10: S1: 8; S2: 12; S3: 4; S4: 4 Zuordnung in eine Rohdichteklasse gemäß DIN V 18152-100:2005-10: S1: 1,20; S2: 1,20; S3: 1,00; S4: 1,00							

Eigenschaften der Recyclingmörtel

Die Konsistenz der Mörtel wurde plastisch eingestellt. Beide Mörtel wiesen eine gute Verarbeitbarkeit auf, wobei der Mörtel der Rezeptur M1 sich geringfügig geschmeidiger erwies. Innerhalb eines Zeitraums von einer Stunde blieb das Ausbreitmaß weitgehend stabil. Der Mörtel der Rezeptur M1 wies einen Luftporengehalt von 15 %, ein Wasserrückhaltevermögen von 94 % und eine Verarbeitbarkeitszeit von 5 Stunden auf. Beim Mörtel der Rezeptur M2 wurden ein Luftporengehalt von 11 %, ein Wasserrückhaltevermögen von 90 % und eine Verarbeitbarkeitszeit von 6 Stunden festgestellt. Die Frischmörtelrohdichte der Mörtel lag zwischen 1,3 (R1) und 1,4 Mg/m³ (R2).
Die Druckfestigkeit der Mörtel nach 28 Tagen betrug 7,5 (M2) bzw. 11 N/mm² (M1) bei einer Trockenrohdichte unterhalb von 1,0 Mg/m³. Der Elastizitätsmodul lag bei 3.400 N/mm² für den Mörtel der Rezeptur M1 bzw. 4.200 N/mm² für den Mörtel der Rezeptur M2.
Die Fugendruckfestigkeit der Mörtel lag oberhalb von 5 N/mm² und die Verbundfestigkeit zwischen 0,4 und 1,4 N/mm² je nach Rezeptur und verwendetem Mauerstein sowie dessen Feuchtegehalt, wobei die Verbundfestigkeiten für den Mörtel der Rezeptur M1 vergleichsweise höher lagen als für die Rezeptur M2. Für beide Prüfungen wurden Recyclingsteine der Rezeptur S4 mit einem Feuchtegehalt von ca. 10 M.-% sowie Kalksandsteine mit einem Feuchtegehalt von ca. 4 M.-% verwendet. Die Rezeptur M1 wurde zusätzlich mit einem Feuchtegehalt der Recyclingsteine von ca. 30 M.-% geprüft.
Bei einer Lagerung im Normalklima 20/65 wurden nach einem Jahr Schwindverformungen von 2,2 bis 2,4 mm/m verzeichnet. Im Feuchtklima 20/95 gelagerte Proben wiesen kein Quellen auf, stattdessen wurde ein leichtes Schwinden beobachtet. Mit den o. g. Eigenschaften wurden die Anforderungen an einen Leichtmauermörtel LM36 gemäß DIN V 18580 erfüllt.

Tab. 4: Festigkeiten, Trockenrohdichte und Elastizitätsmodul der Mauermörtel

Rezeptur	Biegezugfestigkeit [N/mm²] nach			Druckfestigkeit [N/mm²] nach			Trocken-rohdichte [Mg/m³] nach	E-Modul [N/mm²] nach
	2 d	7 d	28 d	2 d	7 d	28 d	28 d	28 d
M1	1,1	2,0	2,7	3,6	6,9	11,1	0,95	3.400
M2	0,8	1,3	2,0	2,3	4,3	7,5	0,92	4.200
Mindestanforderung für einen LM 36 gemäß DIN V 18580:2007-03:						5,0	≤ 1,00	≥ 3.000

Mauerwerk aus Recyclingprodukten

Die Druckfestigkeit von Mauerwerksproben, die aus Recyclingsteinen der Rezeptur S4 sowie den Mörteln der Rezepturen M1 und M2 hergestellt wurden, betrug 6,6 (M2) bzw. 7,0 N/mm² (M1). Die Mauerwerksproben setzten sich aus zwei Steinlängen, einer Steinbreite und fünf Steinlagen zusammen. Die Fugenbreite betrug ca. 12 mm. Mauerwerksproben, die ein Jahr im Normalklima 20/65 gelagert wurden, wiesen Schwindmaße von ca. 0,4 bis 0,5 mm/m auf.
Des Weiteren konnten erste positive Erfahrungen zur Verarbeitung der RC-Baustoffe bei der Vermauerung einer Wandöffnung im Gebäude der Forschungsstelle gewonnen werden.



Abb. 4: Mauerwerksprobe bei der Druckfestigkeitsprüfung



Abb. 5: Mit Recyclingprodukten ausgemauerte Wandöffnung

Zusammenfassung

An der MPA Bremen wurden im Labormaßstab Verwertungsstrategien auf einem hohen Niveau für Abbruch aus Porenbeton entwickelt. Es wurden Recyclingprodukte für den Mauerwerksbau (Formsteine und Mörtel) mit guten bautechnischen Eigenschaften hergestellt.
In Vorbereitung des Demonstrationsvorhabens „Hochwertige Wiederverwendung von mineralischem Abbruchmaterial und erstmaliger Einsatz von Baustoffen aus Porenbetonrezyklaten in einem Bauvorhaben zur Errichtung von nicht tragenden Innenwänden“ der DBU wurden die Laborergebnisse auf eine industrielle Produktion übertragen. Auf den Anlagen der Industriepartner Berding Beton GmbH im Werk Bremen sowie Stebah GmbH & Co. KG in Stuhr wurden Mauersteine und Mauermörtel mit ansprechenden Eigenschaften hergestellt. Mit einem geringen Zementgehalt von ca. 180 kg/m^3 konnten Mauersteine hergestellt werden, deren Eigenschaften für die Erstellung von nicht tragenden Innenwänden mehr als ausreichend sind. Durch die Erhöhung des Zementgehaltes auf ca. 360 kg/m^3 konnten Druckfestigkeiten bis zu 20 N/mm^2 erzielt werden. Die Verwendung der Recyclingsteine aus Porenbetonrezyklaten für tragende Anwendungen ist ebenfalls möglich. Die Mörtel wiesen eine gute Verarbeitbarkeit auf und erfüllten die Anforderungen an einen Leichtmauermörtel LM36 gemäß DIN V 18580. Bei der Vermauerung einer Wandöffnung mit Steinen der Rezeptur S4 und dem Mörtel der Rezeptur M1 zeigte sich, dass die Recyclingmaterialien gut zu verarbeiten sind. Die Steine ließen sich mit einem Hammer problemlos teilen. Auch eine Verlegung im Dünnbettverfahren scheint möglich. Der Mörtel ließ sich ausreichend lange verarbeiten. Ein zwischenzeitliches Durchmischen erwies sich hierbei als vorteilhaft. Aus verarbeitungstechnischen wie auch ästhetischen Gründen ist die Verwendung einer feinen Rezyklatkörnung für den Mörtel zu empfehlen.
Es liegt nun ein Produktionsweg für die industrielle Fertigung von Steinen sowie Mörteln aus Porenbetonrezklaten vor, welcher in dem o. g. Demonstrationsprojekt angewendet werden soll. Hierbei sollen die entwickelten Baustoffe aus PB-Recyclingmaterial zur Errichtung von nicht-tragenden Innenwänden im Bauvorhaben „Recycling-Station Borgfeld“ in Bremen verwendet werden.

Förderhinweis

Die Förderung erfolgte durch das Land Bremen aus dem Förderprogramm Angewandte Umweltforschung und aus dem Europäischen Fonds für regionale Entwicklung EFRE 2007-2013.
EUROPÄISCHE UNION: Investition in Ihre Zukunft – Europäischer Fonds für regionale Entwicklung.

Literatur

[1] Homann, M.: Porenbeton Handbuch, 6. Auflage. Bauverlag, Gütersloh, 2008

[2] Deutsche Gesellschaft für Mauerwerksbau e.V. (DGfM), Angaben der Mitglieder: Absatzmengen und Marktanteile der Mauersteinhersteller. ohne Datum

[3] Harder, J.: Übersicht der europäischen Porenbetonindustrie, Teil 1: Marktentwicklung, Absatzzahlen, ausgewählte Länder. Betonwerk + Fertigteil-Technik 12/2009

[4] Bundesverband Porenbeton e. V.: Merkblatt zum Deponieren von Porenbeton. Wiesbaden, ohne Datum

[5] Lang-Beddoe, I.; Schober, G.: Wiederverwertung von Porenbeton. Baustoff Recycling + Deponietechnik 12/1999, S. 4-8

[6] Xella International GmbH: Xella Nachhaltigkeitsbericht 2014, Juni 2014

[7] Aycil, H.; Kropp, J.: Werktrockenmörtel mit Porenbetonrezyklaten aus der Bauschuttaufbereitung. Schlussbericht zum IGF-Forschungsvorhaben 13994 N, 2006

[8] Diedrich, R.; Brauch, A.; Kropp, J.: Werktrockenmörtel mit Porenbetongranulaten aus der Bauschuttaufbereitung. Schlussbericht zum IGF-Forschungsvorhaben 11764 N, 2001

[9] Hlawatsch, F.: Leichte Wandbaustoffe aus Porenbetonbrechsanden. Schlussbericht zum IGF-Forschungsvorhaben 14280 N, 2008

[10] Ahlers, U.; Pfitzner, C.; Grahlert, H.: Praxisbericht über den Einsatz von Ersatzbaustoffen in der Region Sachsen-Anhalt. Vortragsfolien zur Veranstaltung „Regionale Baustoffe – Chancen für Ersatzbaustoffe“ in Magdeburg, 07.11.2012

[11] LUS GmbH: Verfahren zur Aufbereitung von Baggergut aus aquatischen Bereichen zu einem umweltfreundlichen Werkstoff. Patent DE102007013895, 2008

[12] Müller, A.: Blähgranulate aus Mauerwerkbruch. Ratgeber Abbruch & Recycling, 2004, S. 85-89

[13] Niedersen, K.-U.; Flick, G.; Memmler, H.-J.: Porenbetonbruch als Bodenverbesserer im Landbau, Müll und Abfall 5/2004, S. 231-234

[14] Bukowski, G.; Eden, W.; Küver, J.; Kurkowski, H.; Lau, J.-J.; Remesch, M.: Bioaktivierung von Porenbeton- und Kalksandstein-Recyclinggranulaten mit Methan oxidierenden Bakterien zur Reduktion von Methanausgasungen aus Hausmülldeponien – ein Beitrag zum Klima- und Ressourcenschutz – METHANOX II. Forschungsbericht Nr. 118 zum IGF-Forschungsvorhaben 16637 N, Januar 2015

[15] Volk, J.; Schirmer, P.: Bewertung der Verwendung von Porenbetonrezyklaten für die Herstellung von Bodenwertstoffen und Düngemitteln. Tagungsband zur Fachtagung Recycling R´10, S.52-53, 22.-23.09.2010, Weimar

[16] Aycil, H.; Kropp, J.: Scale up des Porenbetonrecyclings. Schlussbericht zum AUF-/EU-Forschungsvorhaben FV 212, 2014

Ansprechpartner:

Dipl.-Ing. Hakan Aycil aycil@mpa-bremen.de
Prof.-Dr.-Ing. Jörg Kropp joerg.kropp@hs-bremen.de

Amtliche Materialprüfungsanstalt Bremen
Paul-Feller-Straße 1
28199 Bremen

A. Artamonov, M. Garkavi, E. Kolodezhnaya, A. Nefedev, D. Kossov

Processing of Surface-modified Mineral Flours Using Impact Centrifugal Mill

1. Introduction

High-filled composites are the basis of modern building. Mineral fillers used in them are fillers of general purpose, which control most properties of composites. Efficiency of mineral fillers is substantially defined by their chemical composition, structure and a surface condition.

Many properties of composites depend on intensity of interfacial interaction between a template and a mineral filler; therefore, the filler surface condition defines nature of the specified interaction. The surface of fine-dispersed mineral fillers is formed in the course of their reception, i.e. it is defined, mainly, by process of milling. Milling changes not only particle sizes of goods, but also their physic-chemical properties. One of perspective paths of the directional change properties of mineral fillers is their mechanochemical activation. Thus, there is a regulation of physic-chemical composition of a filler surface at the expense of mechanochemical interaction between solid particles and chemical modifying additives in a milling operation. A condition of such interaction is the increase of solid matter reactivity by its mechanical activation.

Appeal of mechanochemical activation consists in simplicity of its realization, and that mill is one of the most widespread devices for realization of mechanical effect.

2. Theoretical

There is a growth of solid matter reactivity by mechanical activation in consequence of accumulation in it various defects (point and linear). When in use, metastable reactive frames are formed and sorption properties of a solid surface are changed as the active sites having the radical nature [1] are formed. Defects precipitation leads to change of size of a surface owing to appearance of fault extensive fringes. Changes of regular frame touch not only the places of fault fringes on a surface, but also significant spaces round these places. Such changes of solid matters predetermine possibility of using liquid chemical modifying agents, which also facilitate a grinding operation. Combination of milling and mineral filler modifying allows putting modifying agent solution by the maximum reactivity of the formed surface.

By activation of a solid matter, it is necessary for it to pitch quantity of energy, commensurable with energy of its crystal lattice. The most effective mean of power transmission in the process of mechanoactivation is shock action as it allows concentrating a mechanical energy in certain fields of a treated body. Impact centrifugal mill meets these conditions and provides high power intensity (more than 10 kilowatt-kg) and high speed of shock wave allocation in a stuff [2].

By using liquid modifying agents in a high-speed airflow in the milling cell (with traverse speed is about 100mps) its solution turns to an aerosol. In processing, the "dose" of imparted mechanical energy reaches 10^2 kilowatt-kg that converts it to nonequilibrium state [3]. "Engrafting" of a water-reducing additive to a surface of solid particles is carried out. It is realized on the mechanism of molecular layering [4]. This method provides formation of nanostructures on a surface of solid particles accurate within one monomolecular layer. Occurrence of nanostructures on a surface of particles allows not

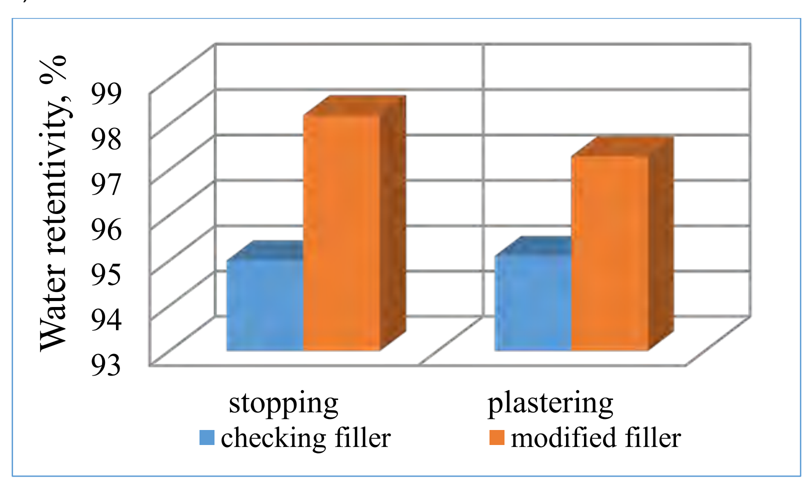
only to stabilize their state, but also to attach necessary functional properties to a finished product - to a mineral filler.

3. Results and Discussion

Proceeding from the stated principles of surface modification, we develop energy-saving technology of formation chemical mineral fillers for various application in impact centrifugal mills. The wide assortment of liquid modifying agents is specially synthesized for chemical modifying of fillers' surface.
Rational fields of application surface-modified mineral flours are fillers of dry mixes, mineral grades of composite cements, fillers of polymers, etc.

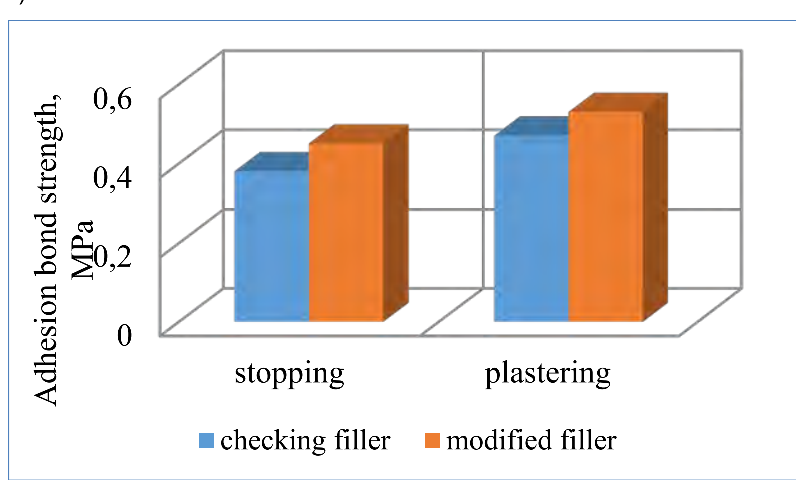
The cores physicotechnical characteristics of dry mixes based on gypsum fibre concrete are resulted on fig. 1:

a)



b)





c)

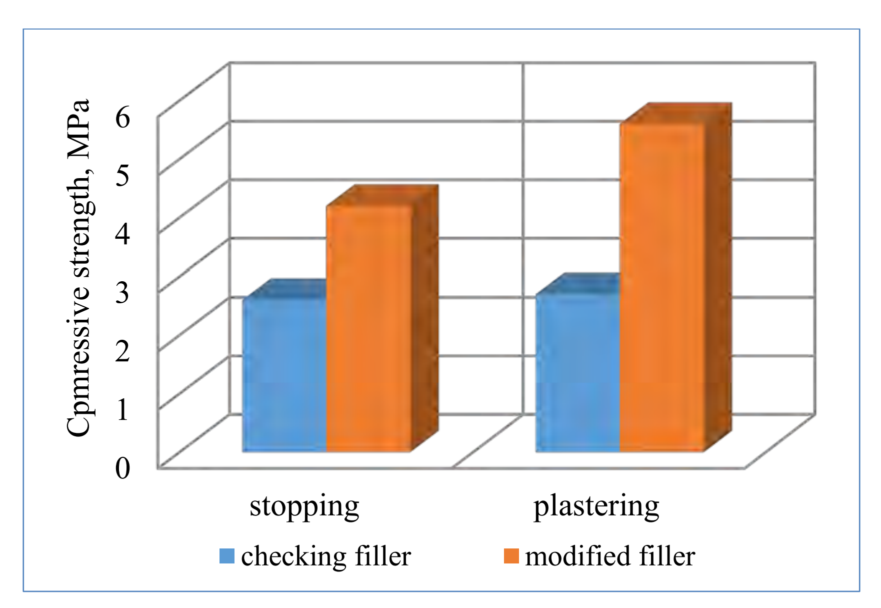


Fig. 1. Properties of gypsum dry mixes

From the resulted data it is follows that the use of chemically modified mineral fillers essentially denatures processing and physical-mechanical properties of investigated mixtures. The decrease of the expense of functional additives is possible in the process.

The use of chemically modified mineral ingredients as a part of composite cements essentially changes structural characteristics of cement stone (tab. 1)

Tab. 1. Properties of cement stone from composite cements

Mineral filler	Filler content, %	Compressive strength, MPa	Water absorption by weight, %
Check sample	0	60,0	3,4
Silica sand	10	67,5	2,8
Chalkstone	12	64,0	3,1
Modified sand	10	63,3	1,2
Modified stone	12	62,7	1,11

Using modified fillers decreases water absorption of cement stone considerably (in two times) while keeping strength indexes. It indicates the possibility to increase durability, cold and corrosive resistance of cement stone.

4. Conclusion

Thus, using impact centrifugal mills for reception of mineral fillers in aggregate with liquid chemical modifying agents allows to create surface nanostructure with master data and therefore to manage properties of fine-dispersed products.

Bibliography cited

[1] E.G. Avvakumov. Mechanical Methods for Activation of Processing Natural and Anthropogenic raw materials. - Novosibirsk: “Geo”Academic publishing house. 2009. – page 155.

[2] I.S. Hripacheva, M.S. Garkavi, A.V. Artamonova, K.M. Voronin, A.V. Artamonov. Cements of Impact Centrifugal Surfacing//Cement and its application. 2013. №4. Pages 106-109.

[3] P.Y. Butjagin. A.N. Streletsky. Kinetics and Energy Balance in Mechanochemical Transformations//Solid-state Physics. 2005. Volume 47. №5. Pages 830-836.

[4] A.A. Malygin. Nanotechnology of Molecular Layering //Russian Nanotechnology. 2007. Volume 2. № 3-4. Pages 87-100.

Prof. Dr.Sc.(Eng.) Mihail S. Garkavi
Dr.-Eng. Andrey Artamonov
Dr.-Eng. Ekaterina Kolodezhnaya
Ural-Omega,PJSC,
Pr.Lenina,89/7
455037, Magnitogorsk,
Russia
mgarkavi@mail.ru

Eng. Alexei Nefedev,
Eng. Denis Kossov
LTD. Eurositesst,
Stepnaya, 1a
455000, Magnitogorsk,
Russia
info@evrosintez.ru

Paul Lörke Universität Köln/Deutschland
Prof. Dr. Paul Lörke Forschungszentrum „Linotec“, Köln/Deutschland

Homogenisierungsvermögen und thermisches Verhalten der extrem groben Rohmischung.

1. Homogenität
1.1. Einleitung

Allgemein sind der Meinung, dass als Ursache für die mangelnde Mikrohomogenität und Sintervermögen der Rohmischung eine deren unzureichende Mahlfeinheit angesehen wird [1]. Daraus kann die mangelnde Mikrohomogenität des Klinkers resultieren.

Obwohl die Abscheidungszeit des Rohgemischs in Wärmetauscherzyklonen verkürzt sich mit dem Quadrat der Teilchendurchmesser, bewirkt dies jedoch keine merkliche Entmischung des Rohgemischs, da in den nachfolgenden Fall- und Steigrohren sowie besonders im Drehrohrofen wieder Mischung stattfindet. Bei einer maßgebend abgenommenen elektrostatisch bedingten Aggregatbildung im extrem groben Rohgemisch und einem gut funktionierenden Rollvorgang im Drehofen läuft die Mischung deutlich effektiver ab als beim konventionell feinen Rohgemisch.

1.2. Klinkerhomogenität der extrem groben und üblich feinen Rohmischungen.

Die ausgeführten Vorstellungen wurden an den Klinkerproben mit Hilfe der Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) überprüft. Als eine nachträglich indirekte Beurteilung der Homogenität der im Drehofen thermisch behandelten Rohmischung direkt vor der Schmelzbildung und in der Sinterzone kann natürlich die Gleichmäßigkeit der Verteilung der Zwischenphase bzw. der Schmelze zwischen den gebildeten Alit und Belit im Klinker dienen. Dazu wurden quantitative Bestimmungen des Gehalts der Zwischenphase an verschiedenen Stellen der Klinker-Anschliffe der konventionell feinen und der extrem groben Mischung mit Hilfe der ESMA durchgeführt. Für jede Messung wurde eine Fläche von 2 mm^2 benutzt.

Die Messungen des Anteils der Zwischenphase an 2 Bereichen im KF1-Klinker des konventionell feinen Rohgemischs zeigen ziemlich verschiedene Ergebnisse (Tab. 1). Das dabei gemessene $C_3A/C_6A_xF_y$-Verhältnis beträgt 2,42-2,4 und weist auf eine relativ konstante chemische Zusammensetzung der Schmelze hin.

Tabelle 1: Zwischenphasenverteilung im Klinker des konventionell feinen und extrem groben Rohgemischs nach ESMA.

	C_3A, Vol.-%	$C_6A_xF_y$, Vol.-%	Gesamt, Vol.-%	C_3A/ $C_6A_xF_y$-Verhältnis
Klinker des konventionell feinen Rohgemischs				
Bereich 1	17,7	7,3	25,0	2,42
Bereich 2	8,5	3,5	12	2,43
Durchschnittswerte	13,1	5,4	19,0	2,43
Klinker des extrem groben Rohgemischs				
Bereich 1	17,9	4,3	22,2	4,16
Bereich 2	17,1	6,5	23,6	2,63
Bereich 3	19,6	6,5	26,1	3,02
Durchschnittswerte	18,2	5,77	24,0	3,15
Differenz, %	39	7	21	

An 3 Bereichen im EG1-Klinker des extrem groben Rohgemischs zeigen die Messungen des Anteils der Zwischenphase umgekehrt ziemlich konstante Werte (Tab. 1). Da-

raus folgt, dass die Homogenität im Klinker des extrem groben Rohgemischs höher ist als des konventionell feinen (Tab. 1 und Bild 1). Das berechnete $C_3A/C_6A_xF_y$-Verhältnis beträgt für den ersten Bereich 4,16; für den zweiten Bereich 2,63 und für den dritten Bereich 3,02. So ein starkes Ausmaß der Schwankungen des ermittelten C_3A/ $C_6A_xF_y$-Verhältnisses weist auf die Bildung von zwei parallel existierenden SiO_2- und Al_2O_3-Fe_2O_3-reichen Schmelzen im extrem groben Brenngut hin, die erste von denen als metastabill sich in der zweiten als gleichgewichteten auflösen lässt und aus denen sich nach dem Ablauf der Alitbildung die Zwischenphase bildet. Die Schwankungen im C_3A/ $C_6A_xF_y$-Verhältnis können damit durch unterschiedliche Mengen der in der konventionellen Schmelze aufgelösten SiO_2-reichen Schmelze ausgelöst werden [5, 6].

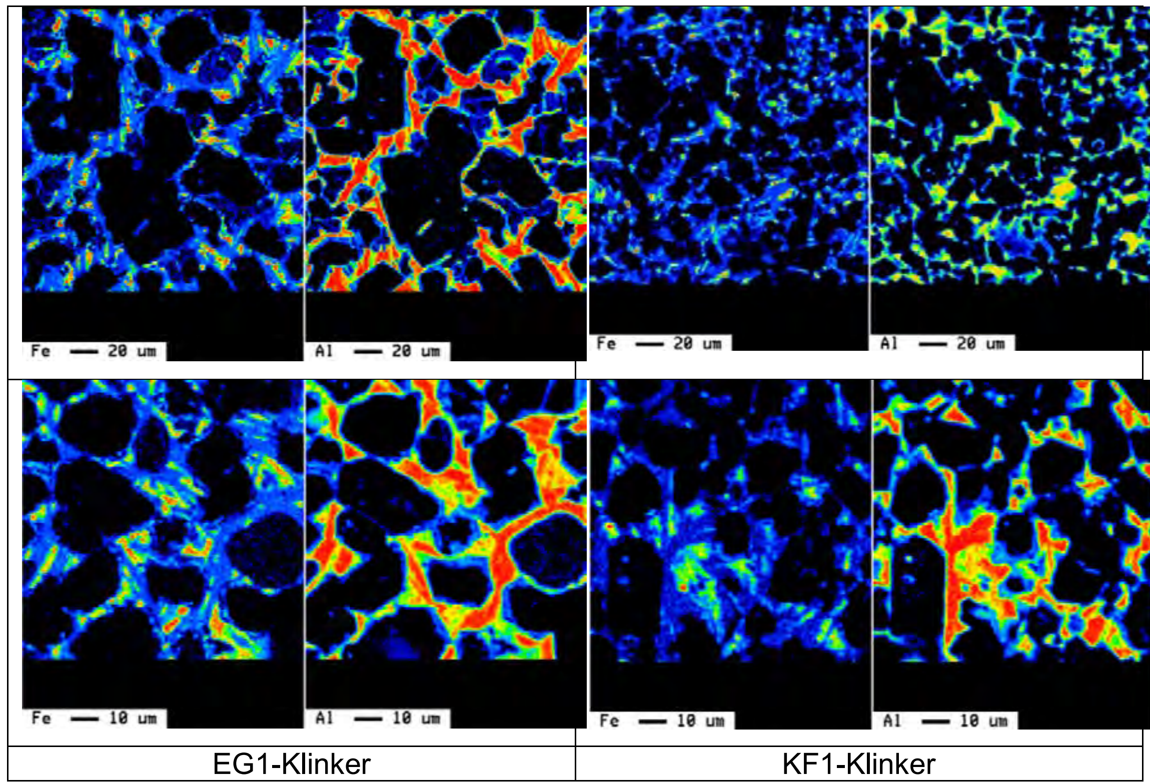


Bild 1: Verteilung der Zwischenphase zwischen den Alit- und Belit nach den Fe- und Al-Elementverteilungsbildern der ESMA an polierten Klinker-Anschliffen des extrem groben und konventionell feinen Rohgemischs.

Die starke Volatilität der Zwischenphasenmenge in verschiedenen Anschliff-Bereichen des KF1 Klinkers lässt eine Aussage treffen, dass der Klinker des konventionell feinen Rohgemischs sogar bei einem relativ niedrigen Rückstand auf dem 90 µm Sieb von 10-12 % trotzdem stark inhomogen ist. Die Ursachen dafür sind auf die durch die elektrostatisch bedingte Aggregatbildung ausgelöste Entmischung des konventionell feinen Rohgemischs und deren schwache Nachhomogenisierung in der Übergangzone des Drehrohrofens [2-6] zurückzuführen. Der schwach ablaufende Rollvorgang des konventionell feinen Brenngutes in der Übergangzone des Ofens, ausgelöst durch dessen Fluiditätszustand und Aggregatbildung, erschwert die Nachhomogenisierung. Die starke Übersättigung der Schmelzoberfläche des konventionell feinen Rohgemischs gegenüber dem CaO kann zusätzlich eine gleichmäßige Verteilung der bildenden Alitkristalle in der Klinkerschmelze erschweren.

Das höhere $C_3A/C_6A_xF_y$-Verhältnis in der Zwischenphase des Klinkers des extrem groben Rohgemischs im Vergleich zum Klinker des konventionell feinen resultiert durch eine verminderte Al_2O_3-Einbindung im C_6A_2F und durch eine größere Menge des aus dem Alit in die Zwischenphase umverteilten Al_2O_3 als Fe_2O_3. Das durchschnittlich stöchiometrische Al_2O_3/Fe_2O_3-Molarverhältnis der C_6A_2F- Phase beträgt für das konventionell feine Rohgemisch 1,84 und für das extrem grobe 1,72 und ist damit um 0,12 Mol kleiner. Den Ergebnissen der Tab. 1 ist zu entnehmen, dass durch die Umverteilung von Al_2O_3 und Fe_2O_3 aus dem Alit in die Schmelze der Gehalt der Schmelze bzw. der Zwischenphase im Klinker des extrem groben Rohgemischs um 21 % höher ist als im Klinker des konventionell feinen Rohgemischs. Dies begünstigt die Brennbarkeit der extrem groben Rohmischung.

2.Thermische Analyse.

2.1. Einleitung.

Die Bedingungen zur Durchführung der DTA- und DTG-Analyse lassen die Wärmeübertragung hauptsächlich nur durch die Wärmeleitung unter statischen Brennbedingungen abschätzen. Die Aufheizgeschwindigkeit sowie die Feinheit und Dichte der Pulverproben bei deren Präparation zur Ladung in den Tiegel beeinflussen die Gestalt der thermischen Effekte.

Der Wärmeübergang an die untersuchte Probe im Tiegel des DTA-Gerätes erfolgt durch die Wärmeleitung von der Tiegelwand bis zur Innere der Brennprobe und wird vor allem von der Wärmeleitfähigkeit der Brennschicht bestimmt. Die Wärmeleitfähigkeit der Probe hängt von der Dichte ab, die vor allem durch deren Feinheit bestimmt wird. Das kann bei einer zu hohen Aufheizgeschwindigkeit zu einer Temperaturverschiebung eines thermischen Effektes mit dessen neuen Gestalt führen.

Es ist wie folgt vorzustellen: Je nach Zunahme der Korngröße des Pulvers ergeben sich Verschiebungen von thermischen Effekten in Bereich der höheren Temperaturen und deren neuen Ausprägung. So kann sich z.B. der Entsäuerungspeak eines gröberen Rohgemisches zu höheren Temperaturen verschieben. Das liegt daran, dass sich das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen vermindert und damit Effekte an der Oberfläche schwächer zur Geltung kommen. Aus energetischen Gründen kann die CO_2-Vetreibung an der Oberfläche bereits bei niedrigeren Temperaturen ablaufen als im massiven Volumen der bis 3 mm groben Kalksteinteilchen. Die Wechselwirkung zwischen den Tonmineralien und dem Anteil der groben Calcit-Körner nimmt dabei ab, wodurch die Entsäuerung der groben Kalksteinkörner unter gleichen übrigen Brennbedingungen zusätzlich abnimmt.

2.2. DTA und TG

Um die Rolle des steigenden Litergewichts und des verbesserten Rollvorganges mit der daraus resultierenden Zunahme der Erneuerung der zugenommenen Oberfläche des Brennbettes aus des extrem groben Rohgemischs indirekt zu definieren, wurden DTA und DTG durchgeführt. Die Aufheizgeschwindigkeit der thermischen Analyse lag bei 17 und 50 °C/min. Aus dem Vergleich der DTA- und DTG-Kurven der konventionell feinen und der extrem groben Rohgemische (Bild 2, 3) folgt folgendes: Mit Erhöhung der Aufheizgeschwindigkeit der Rohgemische aus dem Mergel von 17 auf 50 °C/min erhöht sich die Entsäuerungstemperatur bei der konventionellen Feinheit mit einem Rückstand auf dem 90 µm Sieb von 20 % von 837 auf 967 °C um 130 °C und bei der extrem groben Feinheit mit einem Rückstand auf dem 90 µm Sieb von 50 % von 900 auf 987 ° C um 87 °C (Bild 2). In Rohgemischen aus den Kalkstein und Ton die Erhöhung der Aufheizgeschwindigkeit von 17 auf 50 °C führt zur Steigerung der Entsäuerungstemperatur bei der konventionellen Feinheit mit einem Rückstand auf dem 90 µm

Sieb von 15 % von 845 °C auf 993 °C um 148 °C und bei der extrem groben Feinheit mit einem Rückstand auf dem 90 µm Sieb von 50 % von 914 auf 1004 °C um 90 °C (Bild 3). Daraus ist zu schließen, dass eine Erhöhung der Aufheizgeschwindigkeit der konventionell feinen Rohgemischs bei der Wärmeübertragung hauptsächlich durch die Wärmeleitung, die bei schwach funktionierendem Rollvorgang im Drehofen stattfinden kann, eine deutlich stärkere Zunahme der Entsäuerungstemperatur auslösen kann als bei extrem groben Rohgemischen. Das ist auf eine höhere Dichte und daraus resultierende höhere Wärmeleitfähigkeit des extrem groben Rohgemischs im Vergleich zum konventionell feinen zurückzuführen. Die niedrigere Entsäuerungstemperatur bei Rohgemischen aus dem Mergel ist auf engere Verwachsung der Calcit-Kristalle mit den Tonmineralien und den Quarzkörnern zurückzuführen.

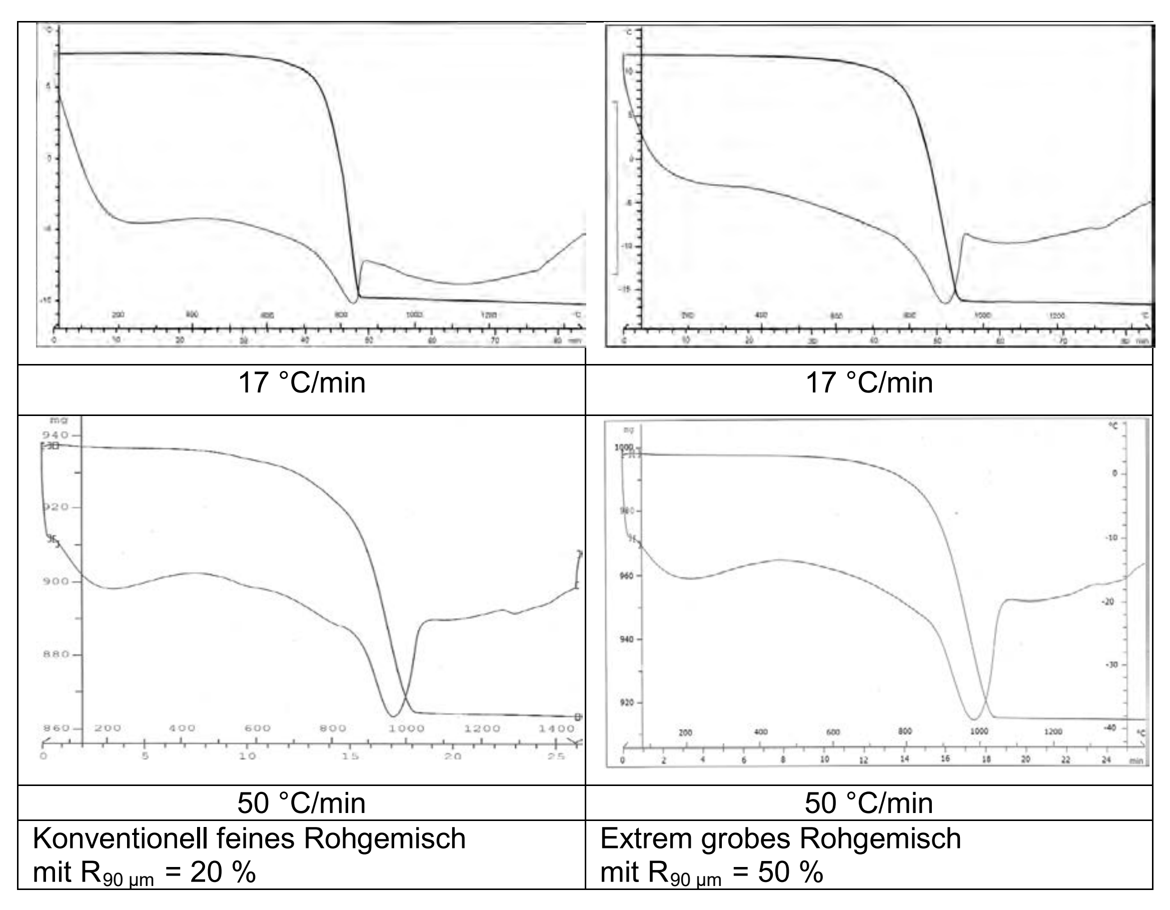
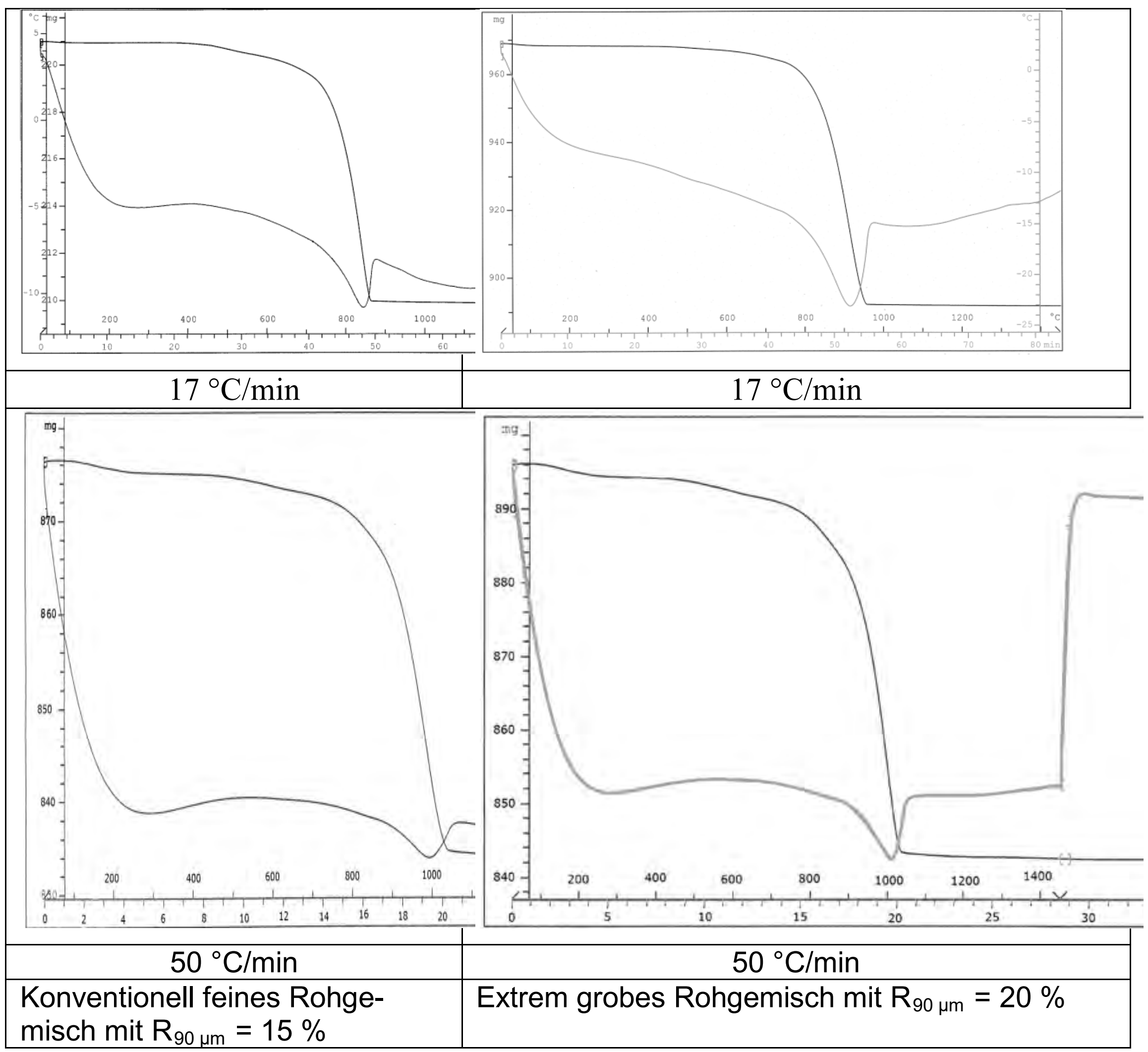


Bild 2: Thermoanalyse der konventionell feinen und extrem groben Rohgemische aus dem Mergel bei Aufheizgeschwindigkeiten von 17 und 50 °C/min.

Während der thermischen Analyse läuft die Wärmeübertragung praktisch nur durch die Wärmeleitung ab. So eine begrenzte Wärmeübertragung in der Probe führt bei der von 17 auf 50 °C/min erhöhten Aufheizgeschwindigkeit wegen des Ungleichgewichtzustands der Wärmeübertragung zum Zurückbleiben der tatsächlichen inneren Temperatur der aufheizenden Probe von den mit dem Vergleichsthermoelement gemessenen Werten der programmierten linearen Aufheizung. Daraus resultiert eine Zunahme der im Gerät für thermische Analyse notwendigen Temperatur, um die Calcit-Entsäuerung zu erreichen. Im Zyklonvorwärmer der Betriebsbrennanlagen haben allerdings nur einzelne frei schwebende grobe Teilchen des extrem groben Rohgemischs direkten Kontakt mit den umgebenden Ofengasen. Im Drehofen läuft die Wärmeübertragung außer der Wärmeleitung im Brennbett noch zunehmend beim extrem groben Rohgemisch

durch direkten Kontakt mit Ofengasen und dem Futter sowie durch die Strahlenergie von der Brennstoff-Fackel in der verlängerten Sinterzone.



17 °C/min	17 °C/min
50 °C/min	50 °C/min
Konventionell feines Rohgemisch mit $R_{90\,\mu m}$ = 15 %	Extrem grobes Rohgemisch mit $R_{90\,\mu m}$ = 20 %

Bild 3: Thermoanalyse der konventionell feinen und extrem groben Rohgemische aus den Kalkstein und Ton bei Aufheizgeschwindigkeiten von 17 und 50 °C/min.

Im Rohgemisch aus Kalkstein und Ton sind die aus groben Kalksteinkörnern später entstehenden Kalkkörner chemisch dann einzubinden, als die in der ab 1100°C gebildeten SiO_2-reichen Schmelze mit erhöhter Benetzungsenergie zu Aggregaten zerspaltet. Die damit ausgelöste Abnahme des Temperatur- und Zeitabstandes zwischen der Endentsäuerung der groben Calcitkörner und der Schmelzbildung kann infolge der Abnahme der Sammelkristallisation zur Steigerung dessen Reaktionsfähigkeit führen.

Eine deutlich höhere Zunahme der im DTA-Gerät notwendigen Temperatur für die Calcit-Entsäuerung des konventionell feinen Rohgemischs als des extrem groben bei höher Aufheizgeschwindigkeit zeigt, dass konventionell feines Rohgemisch bei schnellerer Aufheizung einen stärkeren negativen Einfluss auf die Wärmeübertragung auslöst.

Aus Betriebserfahrungen [2-6] beim Brennen des extrem groben Rohgemischs ist zu entnehmen, dass mit einer Erhöhung der Aufheizgeschwindigkeit des Brenngutes beispielsweise durch eine Erhöhung der Ofendrehzahl der Brennvorgang stabilisiert, die Leistung des Ofens bis um 30 % erhöht und der spezifische Brennstoffbedarf vermin-

dert werden. Daraus ist zu schließen, dass die Wärmeübertragung zum extrem groben Brenngut bei erhöhter Aufheizgeschwindigkeit nicht vernachlässigt sondern sogar verbessert wird. Diese Ergebnisse zeigen, wie stark eine verringerte Aggregatbildung im Zyklonvorwärmer und ein gut funktionierender Rollvorgang im Drehofen beim Einsatz des extrem groben Rohgemischs auf die Wärmeübertragung positiv wirken können.

Aus dem Vergleich der DTA- und DTG-Kurven von konventionell feinen und extrem groben Rohgemischen (Bild 2, 3) folgt folgendes: Mit Erhöhung des Rückstandes auf dem 90 µm Sieb des Rohgemischs aus dem Mergel von 20 % auf 50 % wächst die Entsäuerungstemperatur bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 17°C/min deutlich von 837 auf 900 °C um 63 °C und bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 50°C/min nur leicht von 967 auf 987 °C um 20 °C (Bild 2). In Rohgemischen aus den Kalkstein und Ton mit Erhöhung des Rückstandes auf dem 90 µm Sieb von 15 % auf 50 % erhöht sich die Entsäuerungstemperatur bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 17°C/min deutlich von 845 auf 914 °C um 69 °C und bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 50°C/min nur leicht von 997 auf 1004 °C um 7 °C (Bild 3). Daraus folgt, dass extreme Vergröberung der Rohmischung bei einer schnellen Aufheizung von etwa 50 °C/min die Entsäuerungstemperatur des Calcites sehr schwach beeinflusst.

Die starke Zunahme der Entsäuerungstemperatur des extrem groben Rohgemischs bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 17 °C/min ist im Wesentlichen auf einen erhöhten Diffusionswiderstand des CO_2-Austretens in groben Kalksteinpartikeln gegenüber konventionell feinen zurückzuführen. Die sehr schwache Zunahme der Entsäuerungstemperatur der extrem groben Rohgemische bei der Aufheizgeschwindigkeit von 50 °C/min ist auf zunehmende Wärmeleitung mit deren extrem abnehmenden Feinheit zurückzuführen. Damit folgt, dass die Vergröberung des Rohgemischs deutlich kleinere Zunahme der Entsäuerungstemperatur auslöst als gleichzeitige Erhöhung deren Aufheizgeschwindigkeit. Daraus ist zu schließen, dass bei der Wärmeübertragung überwiegend durch die Wärmeleitung eine extreme Vergröberung des Rohgemischs eine schwächere Zunahme der Entsäuerungstemperatur auslösen kann als eine schnelle Aufheizung. Dies ist besonders wichtig für Rohgemische mit schwach ausgeprägtem Rollvorgang.

Beim Brennen des extrem groben Rohgemischs unter einer schnelleren Aufheizung in industriellen Ofenanlagen ist aufgrund der vielfaltig ablaufenden Wärmeübertragungswägen mit einer verbesserten thermischen Aufbereitung des Brenngutes zu rechnen. Das bestätigen vorhandene Betriebserfahrungen [2-6].

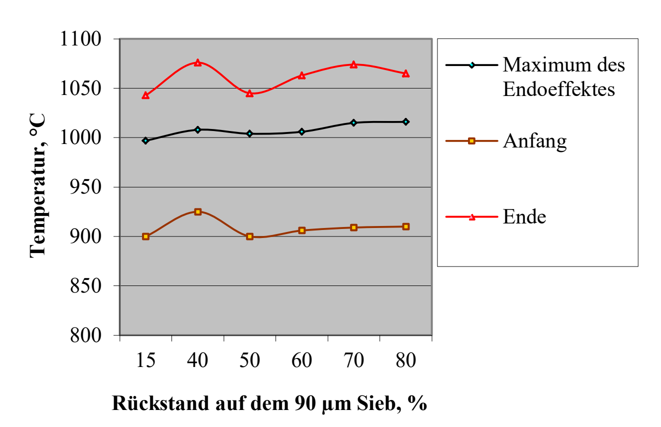


Bild 4: Einfluss der Feinheit des Rohgemischs auf deren Entsäuerungstemperatur bei der thermischen Analyse unter einer Aufheizgeschwindigkeit vom 50 °C/min.

Die von ca. 17 °C/min auf ca. 50 °C/min steigende Aufheizgeschwindigkeit, die beim Einsatz des Kurzofens mit einem Länge/Durchmesser-Verhältnis von ca. 10:1 bis 11:1 anstatt des konventionell langen Ofens mit einem Länge/Durchmesser-Verhältnis von 15:1 bis 17:1 zu erreichen ist, kann beim Brennen des konventionell feinen Rohgemisches infolge einer begrenzten Wärmeübertragung zwischen den Ofengasen und dem Brenngut aus bereits geklärten Gründen zu einer Verschiebung der Temperaturen im Calcinier- und Übergangzonen führen. Die Ursache liegt vor allem im schwach ablaufenden Rollvorgang, wodurch die Wärmeübertragung hauptsächlich durch die schwach funktionierende Wärmeleitung im Brennbett abläuft.

Tendenziell ist eine leichte Verschiebung des DTA-Maximums von endothermischer Calcit-Entsäuerung mit dessen Anfang und Ende zu höheren Temperaturen durch die Vergröberung der Rohmischung bei einer Aufheizungsgeschwindigkeit von 50 °C/min zu bezeichnen [Bild 4]. Unter vergröberten Rohmischungen hat dennoch das Rohgemisch mit einem Rückstand auf dem 90 µm Sieb von 50 % die niedrigste Entsäuerungstemperatur. Das könnte auf die maximalle deren Dichte zurückführen.

3. Zusammenfassung

1. Eine starke Abnahme der elektrostatisch bedingten Aggregatbildung im Zyklonvorwärer und ein gut funktionierender Rollvorgang im Drehofen lässt die Mischung im extrem groben Rohgemisch effektiver ablaufen als im konventionell feinen.
2. Der Klinker des extrem groben Rohgemischs verfügt über deutlich homogenere Verteilung der Zwischenphase zwischen den Silikaten bei einem deutlich ungleichmäßigeren $C_3A/C_6A_xF_y$-Verhältnis als im Klinker des konventionell feinen Rohgemischs. Dies weist auf die Bildung von zwei parallel existierenden SiO_2- und Al_2O_3-Fe_2O_3-reichen Schmelzen im extrem groben Brenngut hin und kann durch unterschiedliche Mengen der in der konventionellen Schmelze aufgelösten SiO_2-reichen Schmelze ausgelöst werden.
3. Die Ursachen für stark inhomogene Verteilung der Zwischenphase zwischen den Silikaten sind auf die durch die elektrostatisch bedingte Aggregatbildung ausgelöste Entmischung des konventionell feinen Rohgemischs und dessen schwache Nachhomogenisierung in Übergangzonen des Drehofens, ausgelöst durch dessen Fluiditätszustand, zurückzuführen.
4. Das höhere $C_3A/C_6A_xF_y$-Verhältnis in der Zwischenphase des Klinkers des extrem groben Rohgemischs im Vergleich zum Klinker des konventionell feinen resultiert durch eine verminderte Al_2O_3-Einbindung im C_6A_2F und durch eine größere Menge des aus dem Alit in die Zwischenphase umverteilten Al_2O_3 als Fe_2O_3.
5. Der Gehalt der Zwischenphase im Klinker des extrem groben Rohgemischs ist um 21 % höher als im Klinker des konventionell feinen Rohgemischs.
6. Eine Erhöhung der Aufheizgeschwindigkeit des konventionell feinen Rohgemischs bei der Wärmeübertragung hauptsächlich durch die Wärmeleitung, die bei schwach funktionierendem Rollvorgang im Drehofen stattfindet, kann eine deutlich stärkere Zunahme der Entsäuerungstemperatur auslösen als beim extrem groben Rohgemisch.
7. Eine deutlich höhere Zunahme der im DTA-Gerät notwendigen Temperatur für die Calcit-Entsäuerung des konventionell feinen Rohgemischs als des extrem groben bei erhöhter Aufheizgeschwindigkeit zeigt, dass konventionell feines Rohgemisch bei schnellerer Aufheizung einen stärkeren negativen Einfluss auf die Wärmeübertragung auslösen kann.
8. Das extrem grobe Rohgemisch löst bei einer schnellen Aufheizung von ca. 50 °C/min eine deutlich schwächere Zunahme der Entsäuerungstemperatur von Calcit aus.

9. Die von ca. 17 °C/min auf ca. 50 °C/min erhöhte Aufheizgeschwindigkeit, die beim Einsatz des Kurzofens mit einem Länge/Durchmesser-Verhältnis von ca. 10:1 bis 11:1 zu erreichen ist, kann beim Brennen des konventionell feinen Rohstoffgemisches infolge einer begrenzten Wärmeübertragung zwischen den Ofengasen und dem Brenngut zu einer Verschiebung der Temperaturen im Calcinier- und Übergangszonen führen.

4. Literatur

/1/ Grigel, W., Oberheuser, G., Wolter, A.: Untersuchungen zur Heterogenität von Rohmaterialien und Rohmehlen und ihre Aussage hinsichtlich des Brennverhaltens. ZKG, Nr. 10/1985, 38. S. 589-590.

/2/ Lörke, P.: Energiesparende Zementherstellung durch Optimierung der Rohmehlaufbereitung. „ibausil“ Weimar (2003) S. 1-949 – 1-966

/3/ Lörke, P.: Energieeffiziente gesteuerte Klinkerbildung durch Optimierung der C-, S-, A- und F-Verhältnisse nach Rohmehlfraktionen beim extremen Grobmahlen. „ibausil“ Weimar (2006) S. 1-849 – 1-866

/4/ Lörke, P.: Energieeffiziente gesteuerte Klinkerbildung durch Optimierung der C-, S-, A- und F-Verhältnisse nach Rohmehlfraktionen beim extremen Grobmahlen. „ibausil“ Weimar (2009) S. 1-849 – 1-866

/5/ Lörke, P.: Innovative, energy-efficient manufacture of cement by means of controlled mineral formation – Part 1: ZKG International, 1/2011, pp. 48-58.

/6/ Lörke, P.: Innovative, energy-efficient manufacture of cement by means of controlled mineral formation – Part 2: ZKG International, 2/2011, pp. 55-63.

Ansprechpartner/ Autors:

Prof. Dr. Paul Lörke paul-loerke@web.de
Forschungszentrum „Linotec“
Am Sonnenhut 255, 51109 Köln

T. Scholten, A. Blasig, A. Wolter

Bewertung der Homogenität pulverförmiger Stoffe mittels µRFA

1. Stoffliche Homogenität in der Zementherstellung

Beton ist der weltweit in größten Massen und Volumen produzierte und verarbeitete Werkstoff. Der Werkstoff Beton besteht größtenteils aus den drei Bestandteilen Gesteinskörnung, Wasser und einem hydraulischen Bindemittel. Die Mischung von vorwiegend Portlandzement mit Wasser formt einen Leim, durch welchen die Gesteinskörnung dauerhaft miteinander verbunden wird.
Grundlage der Reaktionsfähigkeit von Portlandzement ist der Portlandzementklinker. Er wird im Drehrohrofen bei Temperaturen von ca. 1450 °C aus einem pulverförmigen Rohmehl gebrannt. Als Rohmaterial können verschiedene Qualitäten von Kalksteinen, Mergeln, Sanden als auch industriellen Nebenprodukten genutzt werden. Eine individuell abgestimmte Aufbereitung der einzelnen Stoffe kann erforderlich sein, um das Brennergebnis bestmöglich einzustellen. Ein hoher Verwachsungsgrad, beispielsweise in einem Kalkmergel, begünstigt die Phasenbildung durch eine homogene Feinverteilung der chemischen Bestandteile. Bei Konfektionierung eines Rohmehls auf Basis z.B. eines Sandes und eines Bauxits spielt aber die Homogenisier- und Zerkleinerungsfähigkeit des Mischbetts bzw. der Mahlaggregate eine entscheidende Rolle für das spätere Brennergebnis.

2. Bestimmung der örtlichen chemischen Zusammensetzung mit der µRFA

Am Institut für Nichtmetallische Werkstoffe der Technischen Universität Clausthal wurde an einem Rasterelektronenmikroskop der Firma CamScan eine µRFA der Firma Institut für Gerätebau Berlin installiert. Bei einer µRFA handelt es sich um eine fokussierte Quelle zur Anregung von Proben durch Röntgenstrahlung. Im Unterschied zu einer RFA, welche in der Qualitätssicherung eingesetzt wird, erfolgt die Bestrahlung auf einer Fläche mit dem Durchmesser von nur 30 µm [Blasig 2012]. Hierdurch wird die Möglichkeit geboten, die chemische Zusammensetzung mit einer hohen Ortsauflösung zu bestimmen. Für eine Messung werden aus dem pulverförmigen Material Presstabletten erstellt, welche anschließend mit Röntgenstrahlung angeregt werden. Die emittierte Röntgenstrahlung kann mittels EDX (Energiedispersive Röntgenspektroskopie) der Firma SAMx (Modell DXP-X10P) analysiert werden. Die Tabletten wurden mit den in Abbildung 1 gezeigten Werkzeugen präpariert



Abbildung 1: Zubehör zur Erstellung von Presstabletten

Die Vorteile der Verwendung einer µRFA gegenüber dem üblichen Elektronenstrahl haben [Procop 2008] bereits beschrieben. Aus der Anregung mit Röntgenquanten resultiert ein verbessertes Peak-zu-Untergrund-Verhältnis, wodurch eine höhere Empfindlichkeit auch bei geringen Gehalten erreicht wird. Der herausragende Vorteil der Röntgenstrahlung ist aufgrund der erhöhten Energie eine vergrößerte Eindringtiefe. In Abbildung 2 ist der Unterschied der Eindringtiefe dargestellt.

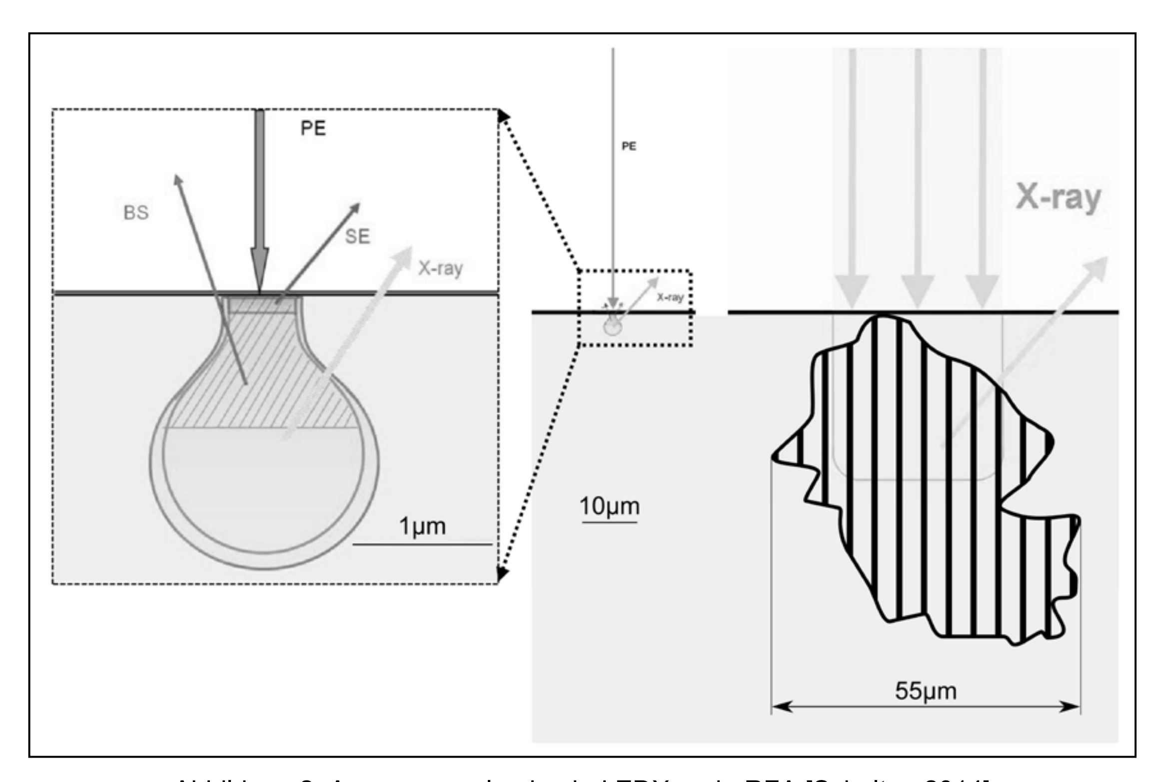


Abbildung 2: Anregungsvolumina bei EDX und µRFA [Scholten 2014]

Bei Vergrößerung des Anregevolumens ist die erhaltende Information aussagekräfter für das Volumen als für die Oberfläche. Dadurch wird es ermöglicht, auch große Körner, welche sich nicht direkt unter oder an der Oberfläche befinden (rechte Bildhälfte) zu detektieren. Im abgebildeten Beispiel ist ein großes Quarzkorn (senkrecht schraffiert) einer Breite von 55 µm dargestellt. Bei der Messung des oberflächennahen Signals mittels EDX wäre eine Detektion nur schwer oder gar nicht möglich. Durch die Anregung mit Röntgenstrahlung wird das unterhalb der Oberfläche befindliche Korn detektiert. Die gemessene Information dürfte in diesem Fall nicht nur die oberflächennahe Information des Matrixmaterials, sondern auch einen hohen Siliciumgehalt aufgrund des Quarzkorns enthalten.

3. Quantifizierung der Homogenität

Kern einer Homogenitätsanalyse ist die Messung einer Vielzahl von Einzelpunkten und ein anschließender Vergleich. Es hat sich gezeigt, dass eine belastbare Auswertung bereits ab 800 Einzelwerten erfolgen kann. In den folgenden Abbildungen wurden Zusammensetzungen ternärer Mischungen in kartesische Koordinaten überführt.

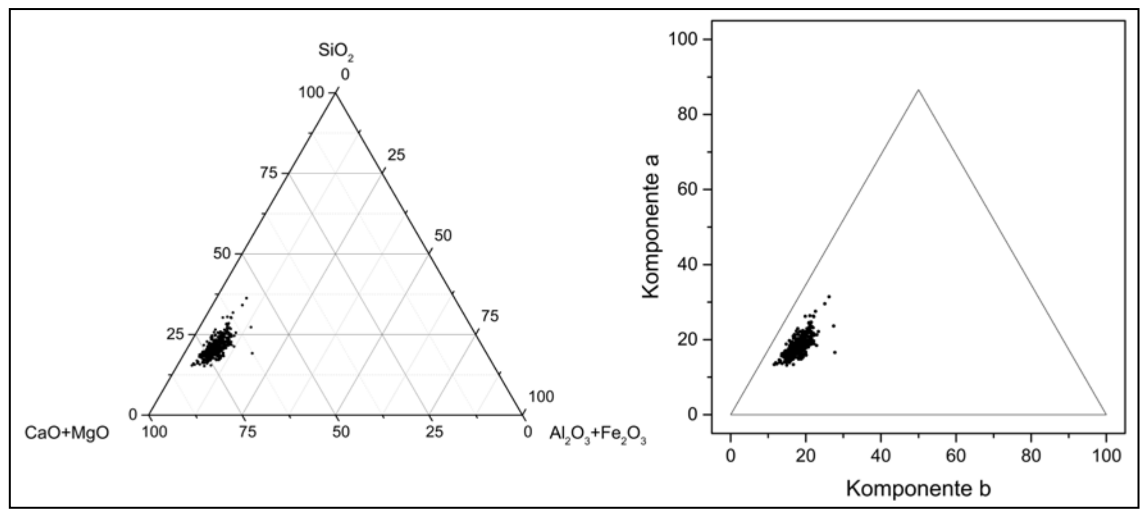


Abbildung 3: Transformation der Koordination [Scholten 2014]

Die Auswertung der Punkteschar wurde mit dem Statistikprogramm R durchgeführt. Das Zusatzpaket „np“, entwickelt von [Hayfield 2008], ermöglicht die Bewertung der Ähnlichkeit von Einzelpunkten. Messpunkte, welche chemische ähnliche Zusammensetzungen besitzen, werden hierbei mit einem höheren Punktewert beurteilt als einzeln liegende Messpunkte.

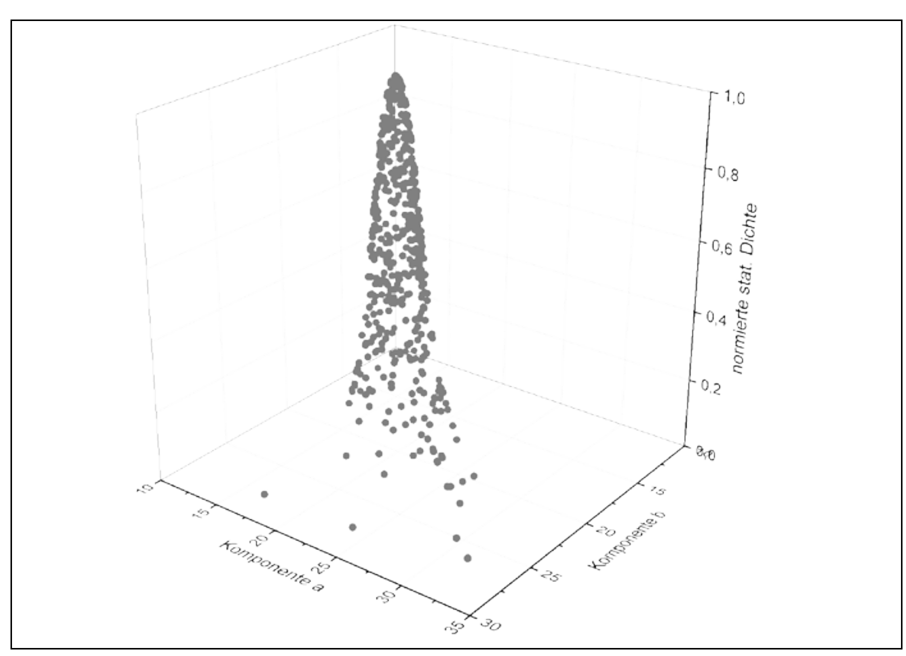


Abbildung 4: Darstellung der Messpunkte im kartesischen Koordinatensystem mit normierter statistischer Verteilungsdichte [Scholten 2014]

Nach Normierung der Ähnlichkeitswerte erfolgt die Datenverarbeitung. Zunächst erfolgt eine Approximation der 800 Datensätze (bestehend aus zwei Lageparametern und einem Höhenparameter) durch eine zweidimensionale Gaußverteilung. Damit einhergehend ermöglicht dies eine Informationen über die statistisch häufigste Zusammensetzung, welche durch den Maximalwert dargestellt wird. In Abbildung 5 ist eine Überlagerung der originalen Messwerte (dunkel) mit den Punkten einer Gaußverteilung (hell) dargestellt.

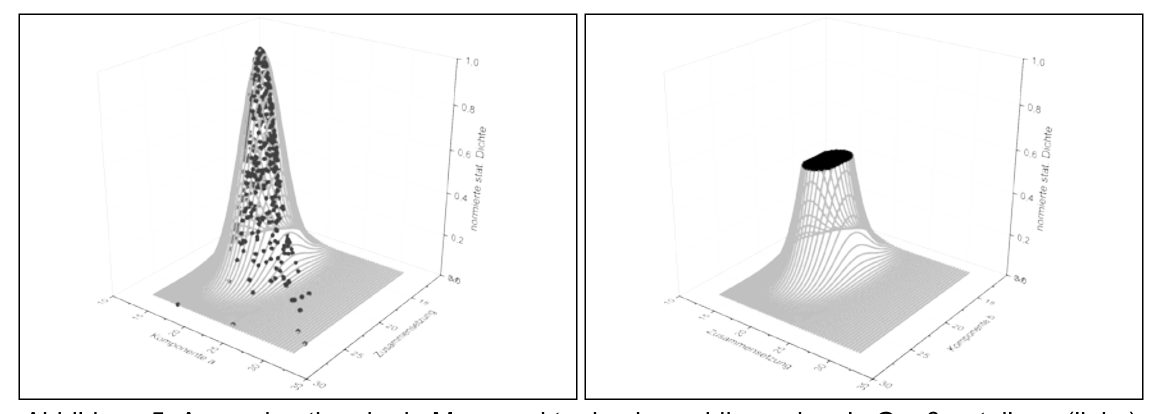


Abbildung 5: Approximation der in Messpunkte durch zweidimensionale Gaußverteilung (links) und Ermittlung der Halbwertsfläche (rechts) [Scholten 2014]

Als Beurteilungsgröße für die Homogenität wird der Flächeninhalt der Halbwertsfläche (z-Achse = 0,5) der Gaußverteilung herangezogen.

4. Anwendung auf Portlandzementrohmehle

Im Folgenden wurden zwei Rohmehle betrachtet, welche im Labor aus Ausgangsmaterialien hoher Reinheit (>98 Masse-%) gemischt wurden. Global wurde folgende Zusammensetzung eingestellt:

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung Laborrohmehle

CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	Summe
68,32	1,36	5,63	2,72	21,97	100,00

Der Kalkstandard II entsprach hierbei 97,7, der Silikatmodul 2,6 und der Tonerdemodul 2,1 [Locher 2000]. Der Unterscheid war die Korngröße beim SiO_2-Träger. Konkret wurden für die Präparation zwei Siebfaktionen (Kornbereiche 0-32µm bzw. 90-200µm) verwendet. Die zwei Rohmehle wurden mit der µRFA untersucht. Die globale Zusammensetzung wird durch den roten Punkt dargestellt. Die folgenden Abbildungen zeigen die Messergebnisse beider Proben, im linken Diagramm das Rohmehl auf Basis des feinen Quarzfraktion, im rechten Diagramm das mit der groben Quarzfraktion. Im Verständnis entspricht das erstere einem homogenen, das zweite einem heterogenen Rohmehl.

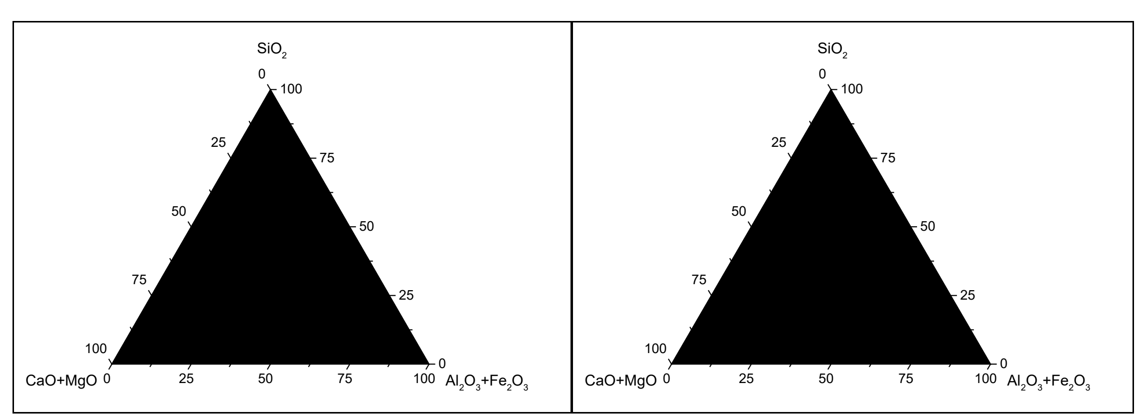


Abbildung 6: Markierung der Halbwertsfläche [Scholten 2014]

Die in Abbildung 6 dargestellten Messergebnisse könnten bei einem Betriebsrohmehl das Resultat der Mahlung gewesen sein. Erfahrungsgemäß wird bei gemeinsamer Vermahlung die Feinheit der einzelnen Komponenten reziprok zu ihrem Mahlwiderstand eingestellt. Daher steht das linke Diagramm für ein Rohmehl mit separat gemahlener Quarzträgerfraktion. Das rechte Diagramm zeigt eine Quarz-Vergröberung. Die Punkte, welche in Richtung der SiO_2 –reichen Ecke verlaufen, entstehen, wenn der Röntgenstrahl auf einen Bereich trifft, der genau wie in Abbildung 9 von einem Quarzkorn dominiert wird.

5. Fazit und Ausblick

Die homogene Verteilung der chemischen Bestandteile stellt für alle Anwendungsfälle pulverförmiger Stoffe ein häufig entscheidendes Qualitätskriterium dar, sei es bei der Qualitätsüberwachung von Mischabläufen als auch bei der Produktentwicklung. Die Überprüfung der Eignung neuer Aggregate der Trockenmörtelherstellung als auch die Tauglichkeit neuer Rohmaterialien für den Zementklinkerbrand hat die Quantifizierbarkeit der eher diffusen Größe *Homogenität* notwendig gemacht.

Mit Hilfe der am Institut für Nichtmetallische Werkstoffe der Technischen Universität Clausthal installierten Messapparatur und der entwickelten Analytik wird die Zuordnung diskreter Homogenitätswerte zu Pulvern aller Art ermöglicht.

Hierdurch wird auch eine gezielte Optimierung von Rohmehlen ermöglicht. Das im Allgemeinen als Brennbarkeit bezeichnete Vermögen von Rohmehlen im Drehrohrofen leistungsfähige Klinker zu erzeugen hängt ganz entscheidend von der Rohmehlbeschaffenheit ab. Hierunter zählen die bereits vorgestellte Quarzkorngröße sowie Gleichverteilung einzelner chemischer Bestandteile. Insbesondere für hochsubstituierte Zemente, welche gerade in Zukunft weiter an Bedeutung gewinnen werden [VDZ 2013], ist ein hoher Alitgehalt im Klinker für hohe Frühfestigkeiten unerlässlich und mithin Hauptzielgröße der Rohmehloptimierung.

6. Literatur

[Blasig 2012] Blasig, A.: Homogenitätsindex und Sinterverhalten von Rohmehlen zur Zementklinkerproduktion, Dissertation an der Technischen Universität Clausthal, 2012.

[Hayfield 2008] Hayfield, T; Racine, J. : Nonparametric Econometrics: The np Package, Journal of Statistical Software 27(5), 2008.

[Locher 2000] Locher, F.: Zement. Grundlagen der Herstellung und Verwendung, Verlag Bau und Technik, 2000.

[Procop 2008] Procop; Hodoroaba: X-Ray fluoreszence as an additional analytical method for a scanning electorn microscope, Microchimica Acta 161, 2008.

[VDZ 2013] Verein Deutscher Zementwerke: Zahlen und Daten, 2013.

[Scholten 2014] Scholten, T.: Vorhersage des Alitgehaltes beim Zementklinker-brand mittels µRFA unter Einbeziehung von Homogenitätsindex und Ascheeinwanderung, Masterarbeit an der Technischen Universität Clausthal, 2014.

Ansprechpartner / Autors

M. Sc. Tilman Scholten tilman.scholten@tu-clausthal.de

Prof. Dr. rer. nat. Albrecht Wolter a.wolter@ tu-clausthal.de

Technische Universität Clausthal
Institut für Nichtmetallische Werkstoffe
Zehntner Str. 2A
38678 Clausthal-Zellerfeld

Dr. André Blasig andre.blasig@xella.com

Fermacell GmbH
Produktentwicklung und Qualitätssicherung
Am Griesebach
38723 Seesen

Taimassov, B.T.; Khudyakova, T.M.; Alzhanova, A.Zh.; Gapparova, K.M.

Research of Roasting Processes and a Microstructure of the Clinkers from Non-traditional Raw Materials and Industrial Waste Products

Abstract

The given article contains the results of development of recourse-saving and energy-saving compositions of raw mixes and technologies of Portland cement clinker manufacture with use of magmatic rocks and large-tonnage industrial wastes (granulated blast-furnace and phosphoric slags, ash-slags, limestone and magmatic rock's crushing rejects) as raw materials and roasting intensifiers. Addition of the granulated slags and tephrite-basalt in a raw mixture allows to lower a clinker's roasting temperature, to accelerate clinker formation processes, to improve a microstructure of clinker minerals. Clinker formation processes in the developed raw material compositions come to the end at 1300-1350°C. Magmatic rocks – basalt and tephrite-basalt – contain to 12-15 % of iron oxides; their deposits are located near to operating cement plants, that allows to replace completely the imported scarce ferriferous correcting additive by them. Fluorine, containing in the granulated slag, renders the mineralizing action on the clinker's sintering process, reduces the roasting temperature, modifies a microstructure of clinker's minerals, and improves physicomechanical properties of cements.

Keywords: clinker formation, clinker's roasting, waste, slag, magmatic rocks, fuel consumption

Portland cement is a basis of the modern building. Cement is an affordable, reliable and irreplaceable building material owing to its cheapness, simplicity of manufacturing, durability, stability in corrosive mediums, and presence of an inexhaustible raw-material.

In the Republic of Kazakhstan the great attention is given to development of the building materials industry. In the Message of the President of the Republic of Kazakhstan N.A. Nazarbayev it is stated that within the next 5 years Kazakhstan will intensively develop the infrastructure: construction of motor roads and railways, air and sea transport, logistic centres, dry ports, etc. [1,2].

Building materials manufacture – is an important stably growing branch of Kazakhstan economy, which provide 8,6 % of production volumes of the manufacturing industry. Priority of the given sector is defined on the one hand – by internal demand of the building industry, possibilities of development and realization of domestic production on the markets of the macroregion's countries, on the other hand – by the presence of own raw-material base and the Kazakhstan productive potential.

The capacity of home market of building materials makes almost 800 billion tenge. In the given sector 1453 enterprises operate including 12 cement plants. The most developed manufacture is cement one.

According to the State program of industrially-innovative development, modernization and expansion of capacities of three cement plants – the joint-stock company

“Shymkentcement”, the open company “Standard Cement” and the open company “Sas-Tobe Technologies” – is planned in the South Kazakhstan.

Satisfaction of various needs of builders and oil industry workers is possible at the presence of a wide assortment of special cements. Kazakhstan plants produce the following kinds of cement: Portland cement, Portland cement with mineral additives, slag cement, sulphate-resistant, road, high-strength, rapid-hardening cement, Portland cement for asbestos-cement products.

Staff of the chair “Technologies of cement, ceramics and glass” of the South Kazakhstan State University named after M.Auezov carry out researches on increase of cement production efficiency, development and adoption of resource-saving and energy-saving production technologies using industrial wastes as raw material, active mineral additives, mineralizers for clinker’s roasting, intensifiers of cement’s grinding.

It is established, that on the basis of industrial wastes – carbide slaked lime, granulated phosphoric and blast-furnace slags, and also ash-slag from burning the Ekibastuz coal – it is possible to obtain non-limestone raw mixtures for non-pit-run manufacture of Portland cement clinker [3, 4]. The chemical composition of the wastes allows using them instead of natural raw materials for clinker production. The given technology does not contain stages of mining, crushing and warehousing of limestone, mining and crushing of a clay component.

In the developed energy-saving and resource-saving raw mixtures natural limestone is replaced with the materials which are passed thermal processing and owing to this have noncarbonate lime and low calcination loss. Hereupon a specific discharge of raw materials on 1 tonne of clinker decreases on 150 … 350 kg/t that will allow to cut down a specific discharge of raw materials for roasting and to raise productivity of furnaces. Low content of calcium carbonate in a raw mixture promotes reduction of heat consumption on the endotheric process of $CaCO_3$ dissociation and emissions of CO_2 in atmosphere.

Dependences of a chemical mineralogical structure of clinkers from a kind and quantity of technogenic products, saturation factor (SF), silicate and aluminous modules of raw mixtures have been determined. Specific norms of raw material and waste consumption for clinker production have been calculated.

The developed raw mixtures can be burnt at temperatures 1300 … 1350^0C, duration of the roasting should be no more than 20 … 30 minutes. The optimal value of saturation factor 0,90-0,95.

Laws of roasting processes of raw mixtures on the basis of technogenic raw materials have been determined. It was established, that electrothermal phosphorus slags, included in composition of a raw mixture, influence considerable mineralizing action on clinker roasting, reduce clinker formation temperature and improve its structure.

Use of electrothermal phosphorus slag in the cement manufacture is of special interest as it simultaneously contains several mineralizing components: phosphates (in terms of P_2O_5) – from 2,5 to 3,5 % and fluorite – from 2 to 4,5 %. A characteristic feature of phosphoric slags is their suitability in the capacity of both a component of a raw mixture along with clay components and a mineralizer.

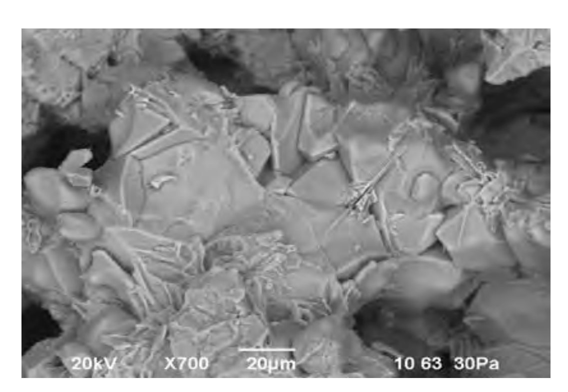
Fluorides are of great importance in the mineral formation process, which occurs in the sintering zone. The presence of fluorides essentially accelerates the alit formation and provides the considerable improvement of clinker’s quality.

Phosphates accelerate all the chemical reactions taking place at the roasting. The presence of P_2O_5 creates the favorable conditions for crystallization of clinker minerals. However high quantity (> 0,5-1 %) of phosphorus anhydride leads to the negative phenomena: P_2O_5 forms a series of solid solutions with belite and decreases its solubility in the melt.

Hydraulic activity of phosphorus-containing clinkers increases at low content of P_2O_5 (to 0,5 %). At increase of the P_2O_5 content hydraulic activity of clinkers sharply falls in connection with increase of C_2S content and decrease of C_3S content.

At the simultaneous addition of P_2O_5 and fluorides in a charge fluorine-containing compounds almost completely remove the negative influence of the phosphates, fixing phosphoric anhydrite into phthorapatite; it normalizes the mineral formation process and allows us to produce cement with high values of saturation factor (SF).

The Fig. 1 shows the microphotographs obtained from the chipping of Portland cement clinker. Crystallization of minerals is relatively clear, the distribution of their uniform. The predominant mineral is alite. Alite presented crystals of different sizes and different shapes. There are sections where the alite crystals is in direct contact with grains belite, indicating that their formation by reaction in the solid state. There is also the presence of aggregates of crystals alite. Belite crystallized in the form of round and oval crystals, much smaller than the crystals alite. On the surface of the crystals in sufficient quantity crystallized calcium aluminoferrite.



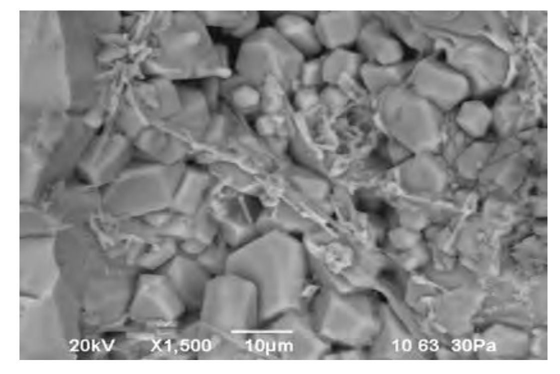


Figure 1
Microphotographs of clinker obtained from traditional charge mixtures with addition electrothermal phosphorus slag

Charge mixtures containing carbide slaked lime and granulated slags have high sintering ability. At low saturation factors (SF = 0,67 … 0,8) clinker formation processes in the raw mixtures come to the end at 1200 … 1300°C. Content of CaO_{free} in the clinkers makes 0,64 … 1,28 %. Addition of fluorite and NaF accelerates fixation of the lime with formation of clinker minerals. Increase of the SF value in the raw mixes increases its melting temperatures. In a raw mixes having SF = 0,90 … 0,95 clinker formation processes complete at 1350 … 1400°C [3-5]. Fluorine renders a destructive effect on crystal lattices of the raw materials, reduces decomposition temperature of clay minerals and dissociation temperature of calcium carbonate; temperature of occurrence of a liquid phase decreases, properties and quantity of a clinker melt improve. All the above-stated processes in total intensify the clinker formation processes.

The petrographic analysis has shown, that the clinkers with SF = 0,90 and 0,95

containing 1 % of NaF have a nonuniform granular structure. Majority of the alit crystals formed has a correct geometrical form; the edges of the alit crystals are smooth; sometimes prismatic crystals are found. Belite crystals have a round and oval form. Content of an intermediate substance makes 20 … 26 %, C_3S – 58 …71 %, C_2S – 10 … 18 %, porosity is 20 … 21 % [5,6].

Fluoric sodium improves crystallization of clinker minerals, modifies its structure. Strength of the cement samples from the clinkers burnt with a mineralizator is higher than strength of the control samples on 5 … 8 %; the reason for that is improvement of the clinker structure, increase of the content of more active tricalcium silicate and decrease of the belite content.

On the basis of natural raw materials and technogenic products the Sas-Tobe cement plant produces clinkers with a standardized composition for manufacturing sulphate-resistant and road Portland cements. Decrease of saturation factor to 0,87-0,90 at the production of clinkers of sulphate-resistant cements allows to reduce the alit content to 48-50 %; in so doing the C_3A content does not exceed 5 %. At high values of saturation factor (SF = 0,92-0,93) the C_3S content makes 60-64 %, the C_3A content is no more than 8 % that meets the requirements to the composition of Portland cement clinker for road and airfield coverings.

The researches connected with preparation of oil-well Portland cements PCT I-50, PCT I-G (State Standard 1581-96) [7] on the basis of raw materials of the limited partnership “Standard Cement” and electrothermal phosphorus slags have been carried out.

The chemical composition of raw materials of the Limited Partnership “Standard Cement” and technogenic products is presented in the Tab. 1.

Table 1
Chemical composition of raw materials of the Limited Partnership “Standard Cement” and technogenic products

Material	Chemical composition, % mass									
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	R_2O	F	Calci-nations loss	Sum
Limestone Karakus	3,23	0,55	0,44	54,82	0,66	0,4	0,15	-	38,57	98,82
Loess Otyrar	49,28	12,5	4,7	10,63	3,48	0,62	0,2	-	12,81	94,22
Cinders	15,26	2,84	68,19	3,89	4,66	3,03	0,45	-	1,67	99,99
Sand Karakuduk	73,03	5,8	1,59	5,41	1,61	0,54	1,8	-	4,79	94,57
Fuel ash	39,18	19,85	11,9	8,71	4,41	4,04	1,98	-	-	90,7
Phosphorus slag	42,68	0,74	0,17	41,18	4,55	0,40	1,8	1,8	-	91,57

Calculations of two kinds of four-component raw mixes for manufacturing clinkers of oil-well cements have been performed:
1 – manufacturing the standardized clinker with use of sand of the Karakuduk deposit (factory technology);

2 - with use of electrothermal phosphorus slag instead of the sand (experimental energy-saving technology).

Results of the calculations are presented in the Tab. 2. According to the calculated data saturation factors, modular and chemical characteristics for the raw charges containing the sand and the electrothermal slag are identical.

Theoretical specific consumption of raw materials at use of the electrothermal phosphorus slag instead of the sand decreases on 13 kg/t; it makes approximately 1 % (Tab. 3). High-alit clinkers (C_3S > 60 %) with moderate content of aluminates (~ 5,5 %) can be produced at the roasting the raw charge mixtures containing phosphoric slag and saturation factor SF = 0,92. The thermal effect of the clinker formation, determined according to the V.K.Klassen technique [8,9], decreases from 1349 kJ/kg to 1296 kJ/kg or nearly on 4 %. Viscosity of the liquid phase at 1400 and 1450°C also slightly decreases (Tab. 4). It testifies that the electrothermal phosphorus slag exerts mineralizing action on the clinker's roasting. The developed compositions of raw mixes with the sand and the electrothermal phosphorus slag were burnt in a rotating furnace of a dry way of the limited partnership "Standard Cement" having the sizes Ø4,0x60 m and equipped with five-step heat exchangers and a decarbonator [10,11].

When using the electrothermal slag instead of the quartz sand it was discovered that:

1) Decarbonization degree of the raw material fed from a cyclone heat exchanger in the furnace has increased on 3 % at the average. The consumption of dust-coal fuel, which is given in atomizers of the decarbonizator, has decreased on 1-2 %. The reason for these phenomena is the decrease of calcium carbonates percentage in the raw mixture's composition and their replacement by low-basic minerals of the phosphoric slag.

2) A protective coating in a sintering zone of the rotating furnace at the roasting experimental clinker is steadier and more uniform on a length of the zone. During the experiments with the test samples damage of the coating and increase of temperature of the furnace's shell were not observed. It allows increasing service life of refractory materials in the furnace.

3) The increase of a melt quantity in the sintering zone of the furnace takes place; it allows us to reduce partially the consumption of the fuel fed to the furnace torch.

Thereby, during the roasting energy-saving raw mixture the following takes place: intensification of the clinker formation process, improvement of operation of the furnace, increase of its productivity and decrease of the fuel consumption.

For carrying out the researches on preparation of oil-well cements we have chosen the clinker with a composition № 2 produced by the limited partnership "Standard Cement" using a dry way rotating furnace. The average actual mineralogical composition of experimental clinker № 2 is presented in the table 3. Bulk density of the clinker (mass of 1 litre) makes 1539 g/dm^3.

The oil-well cement grinding has been carried out by means of a laboratory ball tumbling mill that has the size of 0,5×0,5m. For comparison of physical-mechanical indicators, characterizing cementing-technical properties of cements, 6 test samples of oil-well cements with various crushing degrees (samples № 1-3) and with various SO_3 content (samples № 4-6) have been grinded. The grinding time of cement samples № 1-3 with the same content of gypsum stone makes for sample № 1 – 15 minutes, for sample № 2 – 20 minutes, for sample № 3 – 25 minutes. Duration of the grinding

Table 2
Composition of four-component raw mixtures

Mix	Composition, %						SF	Moduluses		Chemical composition, % mass								
	limestone	loess	cinders	sand	phosphorus slag	ash		n	p	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	R_2O	Calcination loss	others
1	75,83	20,16	2,34	1,67	-	2,01	0,96	2,32	1,07	13,97	3,11	2,91	43,89	1,34	0,51	1,34	31,95	2,15
2	74,17	20,75	2,38	-	2,69	2,01	0,97	2,33	1,06	14,07	3,12	2,93	44,22	1,41	0,51	0,18	31,32	2,24

Table 3
Calculated and actual chemico-mineralogical composition of oil-well cements' clinkers

Clinker	Theoretical specific consumption of raw materials, t/t						SF	Moduluses		Chemical composition of clinker, % mass								Mineralogical composition, %			
	limestone	loess	cinders	sand	phosphorus slag	raw mixture		n	p	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	R_2O	others	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
	Calculated chemico-mineralogical composition of clinkers																				
1	1,092	0,29	0,034	0,024	-	1,440	0,92	2,25	1,1	20,91	4,88	4,43	63,37	2,02	0,81	0,31	3,3	60,39	14,4	5,42	13,47
2	1,058	0,296	0,034	-	0,038	1,427	0,92	2,25	1,1	20,87	4,85	4,42	63,26	2,1	0,81	0,30	3,4	60,27	14,38	5,36	13,44
	Actual chemico-mineralogical composition of the clinker №2																				
2	1,058	0,296	0,034	-	0,038	1,427	0,92	2,25	1,1	21,41	4,99	4,54	64,55	1,58	0,70	-	-	60,15	16,00	5,52	13,79

Table 4
Technological characteristics of oil-well cements' clinkers

Clinker	Hydraulic index	Calorimetric modulus	Sintering ability coefficient	Burnability coefficient	TEC, kJ/kg/ kcal/kg of clinker	Amount of a liquid phase, %, at T, °C			Viscosity of a liquid phase, Pa·s, at T, °C		
						1338	1400	1450	1338	1400	1450
1	2,10	2,36	0,60	3,20	1349/322	20,69	26,47	26,94	3,42	2,09	1,38
2	2,10	2,36	0,60	3,21	1296/310	20,55	26,43	26,89	3,42	2,08	1,37

cement samples № 4-6 with various gypsum stone content has made 15 minutes for all the samples.

The tests of oil-well cements for determination of its basic physical-mechanical indices were fulfilled according to State Standards 26798 and 26798 [12,13].

Three cement samples (№ 1-3), differing in grinding fineness, have been tested for conformity of the cementing-technical properties making to the oil-well cement of I-G type with standardized requirements when a water : cement ratio is 0,44.

The following 3 samples with different gypsum content (№ 4-6) have been tested for conformity of the cementing-technical properties making to the oil-well cements PCT I-50 applied in wells with low and normal temperature. These cement samples have been grinded to the residue on a sieve № 008 – 5-6 %, the specific surface is 328-331 m^2/kg.

For determination of a cement mortar consistence and a solidification time according to the State Standard 1581-96 for the cements of I-G type we have chosen cement samples № 1, № 2, № 3 differing in crushing degree. The test has been performed according to the technique of determination of a consistence and a solidification time for the cement of I-G type with standardized requirements and a water : cement ratio of 0,44. Results of the tests have shown that cement samples № 1 and № 2 meet the requirements. The consistence makes 25-27 Bc.

Cement sample № 3 that has specific surface of 407 m^2/kg already since the moment of tempering by water and the following 15 minutes gained high consistence – 35 Bc and in 73 minutes the consistence has reached 100 Bc. Therefore this cement on the given index does not satisfy the requirement of the standard I-G-type cement. It is explained by high specific surface of the cement particles, which accounts for the fast hydration at interaction with water [10].

Cementing-technical properties of cements of the type PCT I-50 for low and normal temperatures satisfy the requirements of the State Standard 1581-96 on all the indices (Tab. 5).

Table 5
Cementing-technical indices of cements of type PCT I-50 for low and normal temperatures

Indices	Requirements according to the State Standard	Cement samples of the type PCT I-50		
		№ 4	№ 5	№ 6
Fineness of grinding: - residue on a sieve № 008, %	No more 12	5,24	5,68	5,91
- specific surface, m^2/kg	No less 270	331,6	328,9	328,6
Dehydration, ml	No more 8,7	0,67	0,59	0,62
Flowability of cement mortar, mm	No less 200	265	243	242
Solidification time before a consistence 30 Bc, min	No less 90	111	121	125
Bending strength at the age of 2 days, MPa	No less 2,7	4,08	5,53	4,87

According to the data in the table 5 the oil-well cements produced have good flowability of the cement mortar – 242-265 mm, high bending strength in 2 days – 4,08-5,53 MPa, low dehydration – 0,59-0,67 ml, solidification time makes 111-125 minutes.

Thereby, we have developed the energy-saving compositions of raw mixes on the basis of natural materials of the limited partnership “Standard Cement” and phosphoric slags, which allow producing the oil-well Portland cements satisfying the State Standard requirements. The replacement of quartz sand by the electrothermal phosphorus slag allowed us to improve the roasting process of clinker of oil-well Portland cement, to reduce specific consumption of fuel in the furnace.

On the basis of natural raw materials of the Sas-Tobe cement plant and anthropogenic products the clinkers with a standardized composition for manufacturing sulphate-resistant and road Portland cement have been produced.

References

[1] State program of industrially-innovative development of the Republic of Kazakhstan for 2010-2014. - Astana, 2010 y.

[2] Message of the President to the Kazakhstan people. - Astana. “The Kazakhstan truth”. № 221 from 12.11.2014 y.

[3] Taimassov B.T., Alzhanova A.Zh., Suleimbek G.A. Resource-saving raw mixes on the basis of wastes of the carbide and blast-furnace production//Proceedings of the International scientific and practical conference “Auezov readings – 11”. Volume 6. 2012. - P. 248-252.

[4] Taimassov B.T., Khudyakova T.M., Alzhanova A.Zh. Synthesis of clinkers from non-standard raw materials//“Cement and its application”. - № 1. 2014. - P.138-141.

[5] Taimassov B.T. Chemical technology of cementing materials: textbook/ B.T.Taimasov. - Shymkent: Publishing house of South Kazakhstan State University, 2014. – 447 p.

[6] Khudyakova T.M. Taimasov B.T., Alzhanova A.Zh. Investigation of the microstructure of clinkers with additives ashslags/Ibausil 18. Internationale Baustofftasung. 12-17 September 2012. Weimar. Bunderepublik Deutshtland. S.1132-1137.

[7] State Standard 1581-96. Oil-well Portland cements. Specifications. Introduced 1998-10-01. -Moscow: Russia State Standard, 1998. - 14 p.

[8] Klassen V.K. Technology and optimisation of cement manufacture: study guide./V.K. Klassen. - Belgorod: Publishing house of Belarus State Technical University, 2012. - 308 p.

[9] Klassen V.K. Anthropogenic materials in cement manufacture: monography/V.K. Klassen, I.N. Borisov, V.E. Manuylov. - Belgorod: Publishing house of Belarus State Technical University, 2008. - 126 p.

[10] Seitzhanov S.S., Taimassov B.T., Seitzhanov B.S., Nekipelov S.A., Suleimbek G.A. Development of compositions of raw mixtures for oil-well Portland cement production and research of its properties//“Silicate technics and technology”. Moscow: Russian Chemical Technological University named after D.I. Mendeleev, 2014. - P.22-28.

[11] Taimassov B.T., Khudyakova T.M., Dauletiyarov M.S., Alzhanova A.Zh. Raw mixes for manufacturing oil-well cements from nonconventional raw materials/“Innovative and science intensive technologies in the building

industry”. Collected papers of International scientific and practical conference. Almaty: 2014. - P.40-44.
[12] State Standard 26798. Oil-well cements of types I-G and I-H. Testing methods. Introduced 1998-10-01. - Moscow: Russian State Standard, 1998. - 12 p.
[13] State Standard 26798. Oil-well cements. Test methods. Introduced 1998-10-01. - Moscow: Russian State Standart, 1998. - 19 p.

Corresponding author:

Dr.-Ing. Bakhitzhan Taimassov
taimasovukgu@mail.ru
M.Auezov South-Kazakhstan State University
Tauke khan avenue, 5
Shymkent, Republic of Kazakhstan
160012

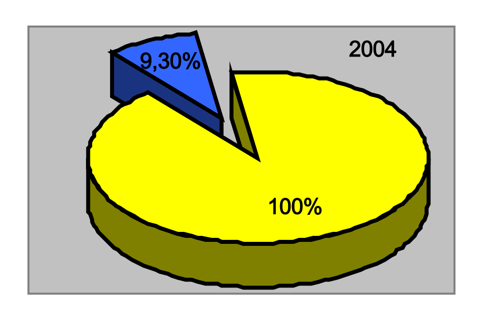
Akramow E.M., Tulaganow A.A., Muchitdinow A.A., Nizomow T.A., Tulaganow B.A., Hodjaew S.S.

Gegenwärtige Aspekte der Baustoffherstellung in der Republik Usbekistan

1. Einleitung

Je nach dem Entwicklungstempo der Wirtschaft beträgt der Anteil der Bauindustrie am Bruttoinlandsprodukt (BIP) 10-15%, und deshalb beeinflusst die Bauindustrie die weitere Entwicklung der strategisch wichtigen Wirtschaftszweige sowohl durch Bauen selbst und Schaffen von verschiedenen Strukturen dieser Wirtschaftszweige als auch durch Verbrauch der Dienstleistungen dieser Wirtschaftszweige (Energetik, Metallurgie, Gütekraftverkehr u.a.). Der Anteil der Bau- und Montagearbeiten am BIP nahm von 9,3% im Jahre 2004 bis 11,60% im Jahre 1012 (Abb. 1) zu.

Die Baustoffindustrie ist eine der führenden Wirtschaftszweige und funktioniert als Kette der zweigbezogenen Leitung seit 1930 [1,2].



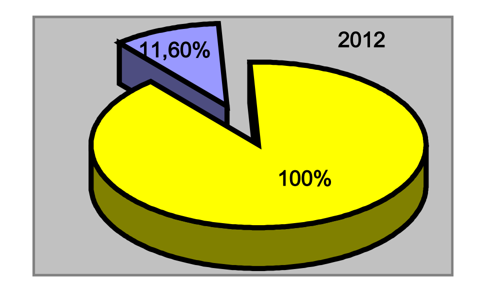


Abb.1: Zuwachs des Anteils der Bau- und Montagearbeiten am BIP der Republik Usbekistan

In den letzten Jahren entwickelt sich die Wirtschaft Usbekistans dynamisch und stabil. Im Zeitraum 2005 bis 2013 betrugen die Jahresdurchschnittlichen Zuwachsraten des BIPs und der Investitionen in die Entwicklung der Baustoffindustrie 8,2% und 49,2% entsprechend (Tab.1). Das Investitionsausmaß in die Entwicklung der Baustoffindustrie nahm im Jahre 2013 im Vergleich zu 2004 in den Vergleichspreisen mehr als um das 32 fache zu (Tab.1).

Die Entwicklung der Baustoffindustrie wird durch wirtschaftliche Investitionsaktivität, Zuwachsrate des Umfangs der Bau- und Montagearbeiten, Tempos der Modernisierung und Rekonstruktion der Industriebetriebe und - produktion sowie durch Strukturänderungen der Investitionen bedingt.

2. Entwicklung der Baustoffproduktion

Die Regierung der Republik Usbekistan schenkt eine große Aufmerksamkeit der Entwicklung der Baustoffproduktion, um die Bedürfnisse des Baustoffmarktes zu befriedigen und den Verbrauchermarkt zu sättigen.

Tab1: Investitionszuwachsraten (in Vergleichspreisen in % zum Vorjahr)

Kennwerte	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	Durchschn. Wachstumsraten	Wachstumsraten 2004-2013
BIP	107	107,3	109,5	109	108,1	108,5	108,3	108,2	108,0	108,2	203,4
Investitionen in dieWirtschaft	107	109,1	123	128,3	124,8	109,2	107,9	120,7	111,3	115,7	363,9
Investitionen in dieIndustrie	120,2	114,6	116,1	123,7	118,1	109,8	106,3	107,7	114,0	114,6	334,8
Investitionen in die Baustoffindustrie	188,3	172,1	133,8	153,6	176,8	141,3	111,9	151,2	113,6	149,2	3197,9
Bau- und Montage-arbeiten	109,2	111,7	115,7	103,8	133,5	108,1	108,5	111,5	116,6	113,2	298,2

Im März 2013 wurde die Modernisierung des funktionierenden Betriebs, einschließlich die Errichtung der neuen Fertigungsstraße für Zementklinkerproduktion nach Trockenverfahren mit der Jahresleistung von 850 Tsd. t, in der OAG „Bekabadzement" abgeschlossen. Dank der durchgeführten Maßnahmen zur Modernisierung, Erneuerung der existierenden Technologien, rationellen Verteilung der Finanzmittel nahm der Umfang der Zementproduktion seit 2008 (Abb. 2) stetig zu. Während der letzten 10 Jahre verdoppelte sich der Umfang der Zementproduktion.

Im Rahmen des Programms der Errichtung der neuen Betriebe für die Produktion von gebranntem Ziegel wurden 175 neue Investitionsobjekte mit der Gesamtjahresleistung von 844,2 Mio. St. Einheitsziegel bei der Prognose von 455,3 Mio. St. (185% zur Prognose) in den Regionen der Republik im Zeitraum 2003 bis 2011 verwirklicht.

Dank der staatlichen Unterstützung der Betriebe für die Marmor- und Granitbearbeitung wurden während der Unabhängigkeit der Republik Usbekistan ca. 30 moderne Fertigungsstraßen von führenden Produzenten, wie „Pedrini", Terma frugoli", „Gamma", „Simec", „Breton", „Longerotti" und anderen erworben.

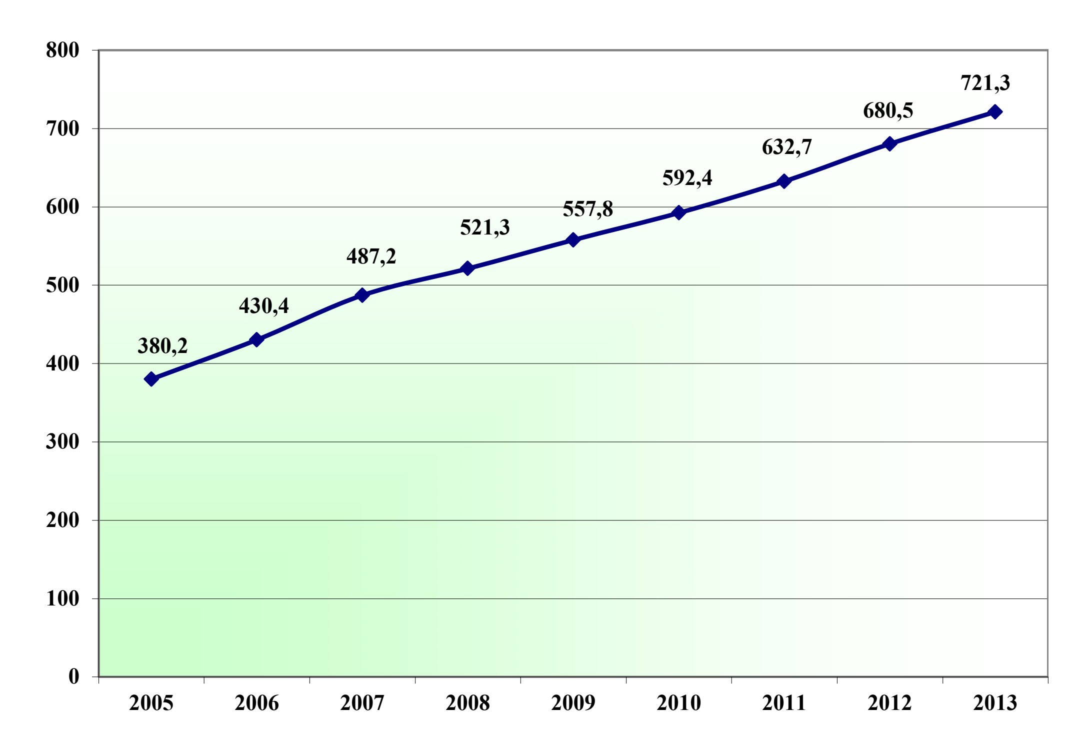


Abb. 2: Dynamik der Zementproduktion in den Betrieben der AG „Usstroimaterialy"

In der Republik funktionieren mehr als 200 Kleinbetriebe für die Bearbeitung der Natursteinplatten. Entsprechend den Territorialprogrammen der Republik Karakalpakstan und Regionen der Republik Usbekistan wurden 1458 Projekte, die mit der Produktion von Baustoffen aus örtlichen Rohstoffen und Komponenten verbunden sind, im Jahre 2013 verwirklicht

Aufgenommen wurde die Produktion von neuen Baustoffen, darunter die Produktion von solchen Baustoffen, wie Fliese (Region Syrdarja), Gasbeton, Linoleum (Region Taschkent), Trockenmörtel für Ausbauarbeiten (Republik Karakalpakstan und 6 Regionen), Wärmedämmstoffe auf Basis des Minerals Vermikulit, dreischichtige

Wandplatten (Städte Samarkand und Taschkent), Textolit und Kaprolon (Stadt Almalyk), Gipskartonplatten (Regionen Taschkent und Samarkand).
Das Importvolumen jener Baustoffarten, die in der Republik Usbekistan produziert werden, betrug im Jahre 2013 202,4 Mio. US-$. (9,1% zum Gesamtvolumen des Baustoffimports).

In den letzten Jahren wurde die Produktion von mehr als 30 neuen Baustoffarten (Trockenmörtel, Gipskartonplatten, Holzspanplatten, Deck- und Wandplastikplatten, Verbundplatten „Aluminium + Plastik“, PVC- Polymerrohre und -fittings für Heiß- und Kaltwasserversorgung, Aluminiumheizkörper, Türen und Rahmen aus Polymeren und Aluminium u.a.) aufgenommen. Dadurch konnte die Republik Usbekistan den Import dieser Baustoffe bedeutend verringern (Abb. 3). Dabei wurde das Importvolumen der Trockenmörtel um das 16,9 fache, Verbundplatten „Aluminium + Plastik“ um das 2,7 fache, Weichdächer um das 11,5 fache, Fliesen um das 1,2 fache, Linoleums um das 1,65 fache reduziert, und die Gipskartonplatten werden heute gar nicht importiert. Neben anderen Baustoffen wurden auch diese Baustoffe in großen Umfängen jetzt exportiert.

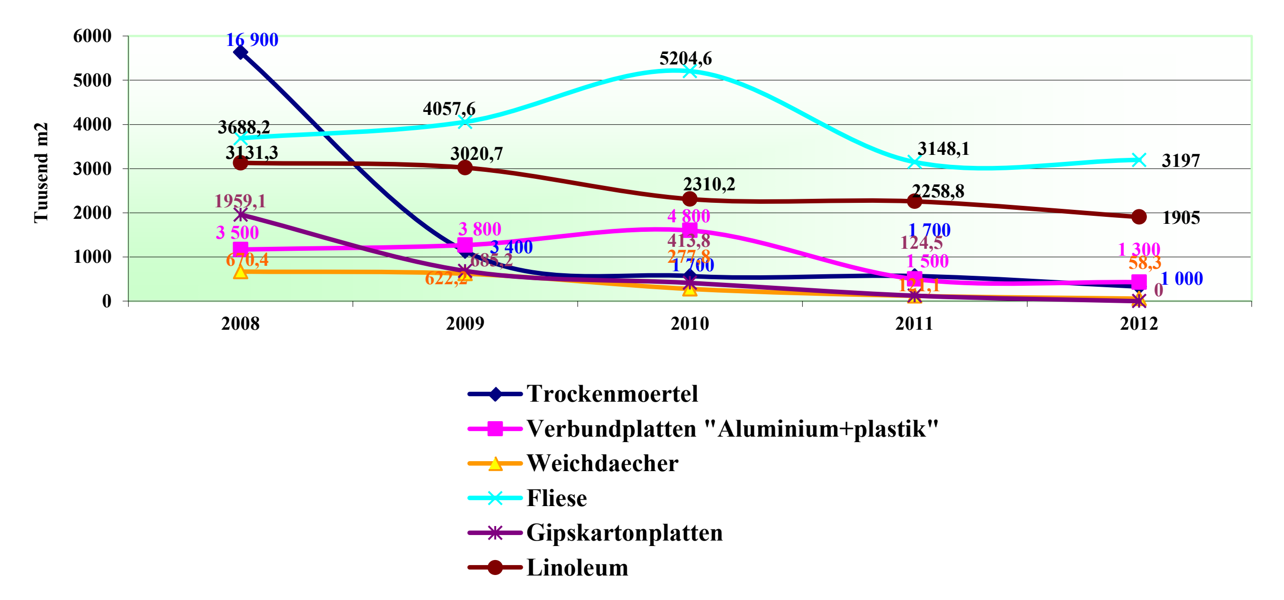


Abb. 3: Dynamik der Importvolumen für einzelne Baustoffarten im Zeitraum 2008 bis 2012

Im März 2014 in Jizzakh Region nimmt in Betrieb ein neues Werk für die Herstellung von Portlandzement und Weißzement (Abb. 4). Kapazität des Betriebs beträgt 350 Tausend Tonnen Weißzement und 760.000 Tonnen Portland-Zement. Mehr als 70% der Produktion werden exportiert. Moderne Anlagen für die Herstellung des

Zements kann deutlich Energie sparen Zementbetrieb versorgt die Grundstoff-Kalkstein 150 Jahre (Kutarminskoe und Balyklitauskoe Vorkommen in Jizzakh).





Abb. 4: Neue Zementbetrieb in Jizzak.

Knauf hat in Usbekistan als mehr $ 51.000.000 investiert. In Usbekistan, Buchara Region bei Knauf gibt es zwei Unternehmen GU "Bukharagips" – die Herstellung von Trockenmörtel auf die Grundlage Gips und AU "Knauf Gips Buchara", die Gipskartonplatten Knauf Listen von den europäischen Standards produziert (Abb. 5 und 6).

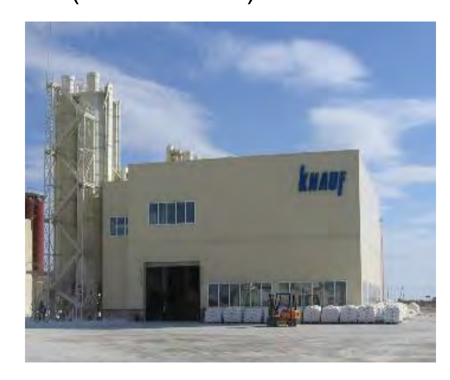




Abb. 5: Herstellung von Trockenmörtel in GU "Bukharagips".

Im August 2009 das erste Unternehmen begann mit der Herstellung von Trockenmörteln. Die Kapazität des Betriebs ist 48.000 Tonnen pro Jahr. Im 2011 Knauf in Kagan (Buchara Gebiet) wurde mit einer Kapazität von 20 Millionen Quadratmeter pro Jahr ein Betrieb für die Herstellung von Gipskartonplatten gebaut (Abb. 6).





Abb. 6: Produktion von Gipskartonplatten Knauf Listen in AU "Knauf Gips Buchara".

Zusammenfassung

Dank den bedeutenden Steuerbegünstigungen (Zollbefreiung) für die funktionierenden und zu errichtenden Zementbetriebe, die ins Staatsprogramm eingetragen sind, wurden die günstigen Bedingungen für die Einführung der neuen technologischen Anlagen, Ersatz – und Zubehörteile geschaffen.

Die AG „Usstroimaterialy“ hat eine Reihe von Investitionsvorschlägen bezüglich der Errichtung neuer Zementwerke durchgearbeitet.

Die aktive Erschließung von reichen Naturressourcen Usbekistans und die Erhöhung der zukünftigen Investitionen in den Investitionsbau werden auf die wirtschaftliche und industrielle Entwicklung bedeutend beeinflussen.

Literaturverzeichnis

[1] Akramow E., Muchitdinow A., Tulaganow B. Zementherstellung in Usbekistan. Zement, Kalk, Gips International. Deutschland. Nr. 7, 2004. S. 26-35.

[2] Акрамов Э.М., Тулаганов А.А., Мухитдинов А.А., Юсупов Р.А. Развитие промышленности строительных материалов Узбекистана. Сб. труд. II^{го} науч.-практ. семинара с участием иностранных специалистов. 8-9 ноября 2013 года. Ташкент, ТАСИ, 2013. Том-1, с. 15-26

Verfasser:

Prof. Dr.-Ing. habil., Tulaganow A.A.
Staatliche Universität Buchara
abdukabiltulaganov@gmail.com
M.Ikbal Str. 11
Buchara, Usbekistan

Dr. -Ing. Akramow E.M.
Dr.-Ing. Muchitdinow A.A.
AG “Usstroymateriali”

Dr.-Arch. Nizamow T.A.
Dr.-Ing. habil., Hodjaew S.S.
Mag. Tulaganow B.A.
TASI, Tashkent, Nawoi, 13, 100 011,
Usbekistan

Garkavi M.S., Artamonov A.V., Kolodezhnaya E.V., Khudovekova E.A.

Low water requirement cements of centrifugal impact grinding

1. Introduction

Concrete is still the basic structural building material, so the improvement of its properties and manufacturing technology has great practical significance. Increased standards for concrete led to the creation of new types of high-quality cements, in particular low water requirement cement (LWRC). These cements are a new class of hydraulic binders obtained by co-grinding of Portland cement clinker, gypsum and water reducing agent. The characteristic properties of LWRC are high dispersion, low water requirement, high activity in terms of strength. Closed ball mills are traditionally used in the manufacture of LWRC. Obtaining of low water requirement cement in such mills is accompanied by "chafe" of dry modifier in the clinker particle surface. This process determines unique properties these cements [1]. A disadvantages of this method are the high consumption of modifier (3 ... 5 wt.%), the need of its fixation on the clinker surface and the complexity of insuring of stable construction and technical efficiency of cement.
Mechanochemical interaction between water reducing agent and clinker particles in the process of grinding is the principle of LWRC obtaining. The condition for this interaction is increasing of the solid particles reactivity and changes in physical and chemical properties of this particles due to its mechanical activation.

2. Theoretical part

Increase in the reactivity of solids under mechanical activation is not so much due to increased surface during the grinding as a result of the accumulation of various defects (point and line) in solid matter. Mechanical effects lead not only to lattice disturbance. In the process of mechanical activation metastable, chemically active structures are formed. [2]. It is the main reason for increasing the reactivity of the solid matter. The result of mechanical activation is also change of sorption properties of the solid surface, due to formation in it active centers of radical nature.
Marked changes in solid matter predetermine the possibility of use liquid water-reducing additives in the manufacture of LWRC. The use of liquid additives is not only facilitates the process of grinding the clinker, but also provides the obtaining of LWRC with stable technical characteristics.
To activate a solid it is necessary to transfer to it amount of energy commensurable with the energy of its crystal lattice. Therefore, the equipment for the mechanical activation have to assure maximum of delivered energy in the form of the creation of sensitive to subsequent physical and chemical transformations defects in solids. This requires a high power density, i.e, a large amount of energy that the working body sends processed material. The most efficient way of transferring energy in the mechanical activation process is impact force. That particular impact allow to concentrate mechanical energy on certain site of the body treated.
Centrifugal-impact mill meet these requirements[3], this mill produce high power density and high speed distribution of the shock wave in the mill feed. Grinding in these mills is based on a mechanical acceleration of solid particles and it is carried out by the free impact of particles with fixed barrier or each other. (Figure 1). The collection of such comminuting effects and presence of stationary air classifier defines a narrow particle size distribution of the end product, the same shape of the particles with high presence of defects. By changing the speed and direction of air flow in the grinding zone and in the classifier particle size can be regulated in adequate wide range.

A distinctive feature of the centrifugal impact mill is its high power density (more than 10 kW/ kg), which determines the implementation therein process of mechanochemical activation.
When the modifier is liquid it atomize in a high-velocity air in the grinding chamber (speed 100 m / s), i.e. solution of modifier is converted into an aerosol.
In the grinding process "dose" of mechanical energy transferred to the material reaches 102 kJ / g, which, according to [4], bring it in a non-equilibrium state. In such case "inoculation" of water reduction agent on the clinker particles surface is realized by mechanism of molecular layering [5]. This method ensures the formation of nanostructures accurate up to a one monomolecular layer on the surface of solid particles. It can significantly reduce the dosage of water reduction agent. The emergence of nanostructures on the surface of clinker particles can not only stabilize their condition, but also to give the necessary functional properties of the end product (low water requirement cement).

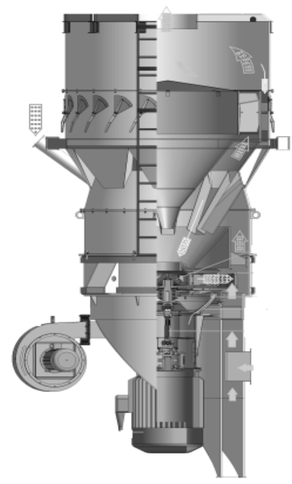


Fig. 1 The construction of the centrifugal-impact mill

3. Experimental part

For obtaining of LWRC in centrifugal impact mill clinker and natural gypsum were used. Characretistics of clinker are shown in table 1 and 2.

Tab. 1 Chemical compositions of clinker /%

Compositions	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	SO_2	CaO_{free}
Content	19,7	4.35	5.86	64.2	4.97	0.21	0.18

Tab. 2 Mineralogical compositions of clinker /%

Compositions	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
Content	19,7	4.35	5.86	64.2

From the clinker LWRC-100 and LWRC-50 were obtained. In the manufacture of LWRC-50 (ratio clinker:filler = 50/50) quartz was used as a filler. As water reduction agent solution of polycarboxylate ester was used (1% by weight of mineral components).
Grinding process was carried out in centrifugal impact mill MC-0.36, capacity of 500 kg/h, in which solution of water reduction agent was introduced.

On the base of these cements (LWRC), at the same cement content (450 kg/m^3) from the concrete mix with equal flowability heavy concretes were produced.

4. Results and Discussion

Physical and mechanical properties of the cements are shown in Table 3.

Tab. 3 Physical and mechanical properties of the cements

Type of cement	Water-cement ratio of mortar	Strength, MPa					
		flexing			compressive		
		3 days	28 days	Steam curing	3 days	28 days	Steam curing
Checking	0,39	4,0	6,6	4,4	20,4	37,5	25,4
LWRC-50 (quartzite)	0,26	4,0	7,1	4,2	24,0	41,8	23,0
LWRC-100	0,25	7,7	8,6	5,6	52,0	73,2	54,1

Figure 2 presents compressive strength data of the LWRC, obtained by grinding in a centrifugal impact mill. As can be seen from the data, LWC-100 is characterized by a high curing rate - after 3 days its strength reaches 70% of the normative strength that is explained exactly by the low water requirement of the cement, which is 16% lower than the analogue grinded without a modifier. This is determined by distinctions of water reducing agent fixation, which resulted in Nanostructured is formed on the surface of the clinker particles. LWRC 50 has almost same properties with plain cement.

Physical, mechanical and operational properties of concretes on the base of LWRC are shown in Table 4.

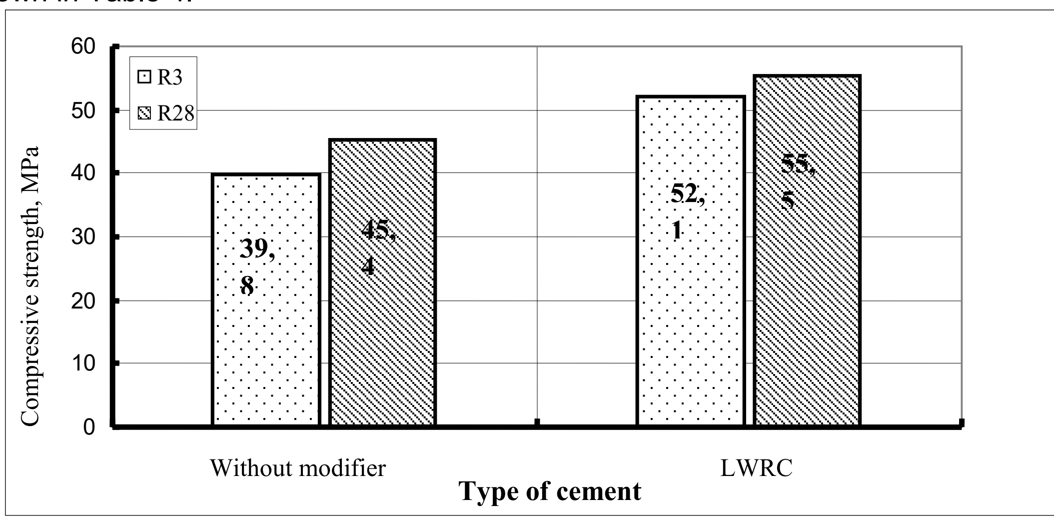


Fig2 Compressive strength data of the LWRC of centrifugal impact grinding.

Tab. 4 Physical, mechanical and operational properties of concretes

Type of cement	Water cement ratio	Concrete density kg/m^3	Compressive strength, MPa		Frost resistance, cycle	Cement per unit of strength, kg/MPa
			28 days	Steam curing		
Checking	0,51	2454	31,4	25,3	200	14,3
LWRC-50 (quartzite)	0,45	2440	55,1	44,1	400	8,17
LWRC-100	0,38	2430	67,6	46,9	600	6,65

It can be seen, concretes on the basis LWRC of different material composition, all other things being equal, have high physical and mechanical properties and high-performance frost resistance. The use of these cements allows to achieve high technical and economic indicators: the cement consumption of them per unit achieved strength is comparable to the same factor of self-compacting concretes.

5. Conclusion

Thus, studies showed the effectiveness of centrifugal impact mills for the manufacture of low water requirement cement with using of liquid water-reducing additives.

References

[1] Yudovich B.JI., Zubekhin S.A., Falikman V.R. et al, 2005. Low water requirement cement: resauts and perpectives. 2th International conference on the Concrete and Reinforced concrete, Moscow 2011, 3, 613-622.

[2] Avvalumov E.G., 2009. Mechanical activation in processing of natural and industrial raw materials. Novosibirsk: Academic press “Geo”.

[3] Artamonov A.V., 2013. Cement of centrifugal impact milling. Cement, 4, 106-109.

[4]Btyagin P.YU., Streletskii A.N., 2005. Kinetics and energy balance in mechanochemical trasversion. Physics of solid, 5, 47 830-836.

[5] Malugin A.A., 2007, Nanotechnology of molecular layering. Russian nanotechnology, 3-4, 2 87-100

Prof. Dr.Sc.(Eng.) Mihail S. Garkavi
Dr.-Eng. Andrey Artamonov
Dr.-Eng. Ekaterina Kolodezhnaya
Ural-Omega,PJSC,
Pr.Lenina,89/7
455037, Magnitogorsk,
Russia
mgarkavi@mail.ru

Eng. Ekaterina Khudovekova
Magnitogorsk State
Technical University,
Pr.Lenina,38
455000, Russia
Khudovekova_ea@mail.ru

Khudovekova E.A., Garkavi M.S.

Influence of composition and structure of activator solution on the alkali-activated binder properties

1. Introduction

Currently in construction there are tendencies to reduce material and energy intensity of productions, to extend mineral raw material base, to develop Portland cement alternative binders. The main motivations to find this alternative are generally environmental and economic factors. Production of Portland cement, which is the main hydraulic binder currently, is accompanied by a high volume of emissions into the environment due to the high consumption of natural mineral and energy resources. Therefore, the development and expansion of clinkerless hydraulic binders, which are not come short of their technical characteristics to Portland cement, are very actual.
One of the varieties clinkerless hydraulic binders is the so-called "geocements" obtained on the basis of aluminum silicates anthropogenic and natural origin, by mixing them with alkaline activator. Slag-alkaline binders (AAS) are the most investigated variety of geopolymeric materials. They had developed by V.D. Glukhovsky in 1957, but for various reasons had not found wide application in construction. Continuation of design and development of such binders and building materials based on them is urgent task in up-to-date global trends within the concept of "sustainable development" [1,2].
Despite the large number of studies about the effect activator's composition and structure on the hydration and hardening processes of slag-alkaline binders, type and quantity of activator are chose by empirical approaches often. The traditional approach to the synthesis of aluminosilicate slag-alkaline binders is related to the choice of concentration of alkali activator judging from the molar alumina content in the raw components and the need to reach a sufficiently high pH of mixing substance for efficient hydrolysis of aluminosilicates [3].
The aim of this work is to analyze the impact of the structure and composition of the mixing liquid for an initial period of hydration and kinetics of structure formation slag-alkaline binders.
The mechanism and kinetics of hydrate formation in slag-alkaline cementitious systems are determined by the chemical composition and structure of the slag on the one hand, and the activator nature on the other hand. At each hardening stage of artificial stone role of activator is ambiguous and determined by its material composition and quantitative content.

2. Experimental program

2.1 Raw materials

In this paper activating effect of KOH and NaOH solutions in the initial period of hydration of granulated blast furnace slag was considered. Granulated blast furnace slag with the following features was used: lime factor 0.91, Al_2O_3/SiO_2=0.4, quality coefficient = 1.68. The chemical composition of the slag is shown in Table 1.

Table 1 - Chemical composition of the slag

Mass fraction, %						
SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	SO_3
35,7	40,1	5,5	14,4	0,9	1,0	1,2

Slag grinding was carried out in a centrifugal impact mill to the specific surface area of 470 m^2/kg.

2.2 Experimental process

As you know, in their chemical composition granulated blast furnace slag is close to Portland cement clinker, but there are significant differences in their structure and components ratio. Structure of slag is primarily glassy and represents almost a continuous network of silicon-oxygen tetrahedra with inclusions of different elements: Ca, Mg, Al, S, Mn. The oxide of Al and Mg can act not only as a modifiers, but also as network-forming oxides. A large degree of connectivity of silicon tetrahedra in the structure of slag, as compared with those of Portland cement clinker structure, is explained by reduced content of ions $Ca2^{+}$, promoting depolymerization of structure [4,5].
In the structure of slag ion- covalent bonds -Si-O-Si- and some $O\text{-}M^{+}$ bonds with a high degree of ionicity. In the structure of the highly basic clinker minerals such C_3S and C_2S the bonds have predominantly ionic character: -Si-O-Ca-O-Ca-O-Si-, -Si-O-Ca-O-Si-. In such systems, bridging oxygens are absent and respectively bonds -Si-O-Si- are absent too. During the hydration silica dissolution is not observed, only emission of SiO_4^- is possible when bonds Ca-O are broken.
Ionic Ca-O bond is broken due to the protonation of an oxide ion in Si-O-Ca bond, redistribution of electron density in it so that the binding energy of Si-O increases, and the binding energy of Ca-O decreases. In response to the polarizing influence of OH^- the break of the Ca-O occurs.
In the slag for the formation of hydrosilicates it is necessary to destroy strong siloxane bonds Si-O-Si and ion-covalent -Si-O-M^{+}.
Well-known cluster structure of water. Water nanoclusters have a large amount of energy, they attack the active sites on the slag glass surface and give them some of their energy, so that vibrations of the atoms amplify and break of chemical bonds between glass- forming cations and oxygen atoms occur [6]. However, the polarity of water molecules in this case is insufficient to break said bonds.
Therefore, the mechanism of dissolution of the slag is somewhat different from that of the clinker minerals. Decisive role in the process of destruction is played by OH- anions. The hydroxyl groups of the activator have great polarizing effect, they form a donor-acceptor bond with glass-forming atoms $-Si^{4+}$, Al^{3+}, Mg^{2+} and break their links with the oxygen of the scheme:

$$\equiv\text{Si-O-Si}\equiv + OH^- \longleftrightarrow [\equiv\text{Si-}\overset{\overset{\text{OH}}{|}}{\text{O}}\text{-Si}\equiv] \longleftrightarrow \text{Si-OH}^+ + \text{Si-O}^-$$

Bonds- Si - O - Si are broke due to complexation with OH- ions and increasing coordination number Si^{4+} to 5-6 at a higher pH [7].
In turn, the alkali metal cations inhibit the reverse siloxane bond formation reaction and contribute to the removal of the reaction products in a solid phase [8]:

$$\equiv\text{Si-O}^- + Na^+ \leftrightarrow \equiv\text{Si-O}^-\text{- Na},$$

Thus, to increase the hydraulic activity of slag is necessary to introduce an additional quantity of OH^- promoting dispersion of the solid phase.
One of the traditional activator in case AAS is water solution of KOH and NaOH. Much of the research is aimed at identifying the optimum pH of the medium mixing [9,10]. At equal concentrations of K^+ and Na^+ in solution its pH and ionic strength have the same value.
However, these ions have different effects on the structure of water and, accordingly, its reactive properties. According to [11]. All liquid-phase reactions should be interpret-

ed as a reaction in nanoreactors. Moreover, the chemical reaction with water or water solution can stimulate organization of the molecules in naoreactors. In a strongly alkaline environment, silicic acid exists as a type hydrated ions such as $[(H_2O{\cdot}Si(OH)_5]$, $[Si(OH)_5]$, $[Si(OH)_6]_2$. This significantly increases the speed of formation of hydrated phases.

Firstly, these ions have different solvation number that is associated with the difference between their radii. According to [12] the number of water molecules in the first hydration shell of Na^+ is equal to 6 is, for K^+ it is 8. The solvation number of OH^- anion according to [13] is equal to 3. Thus, there is a concentration of the ions wherein electrolyte structure consist of monolayer-hydrated cations and anions which are in direct contact with each other. These distinctive concentrations were called complete-solvation limit [14]. complete-solvation limit is transition point from dilute solutions to saturated solutions. When the concentration of the electrolyte is above complete-solvation limit solution structure can be considered as crystalline structure modifed by excess water molecules. Thus, increasing of activisator solution concentration concentration above complete-solvation limit is not advisable.

Based on the foregoing, concentration of NaOH and KOH corresponding complete-solvation limit solution were calculated. For NaOH solution such a concentration is equal to 3,94M for KOH - 4,94M.

3. Results and discussion

Figure 1 shows the strength of the AAS samples as a function of activator type and solution concentration.

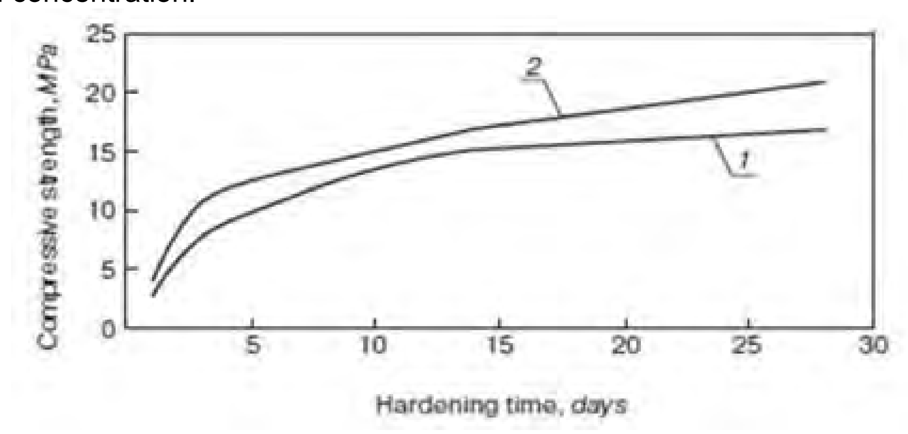


Figure 1 - Compressive strength of the AAS samples as a function of activator type and solution concentration

These data indicate that increasing of activator solution concentration above the corresponding complete-solvation limit is lead to considerable strength reduction of AAS stone. The optimum concentration for sodium activator is 2.5 mol / l, for the potassium activator is -1.76 mol/l. Moreover, strength of the patterns based on the solution with optimum concentration of KOH is 27% higher than patterns based on the NaOH solution.

This difference may be cause by different effects of K^+ and Na^+ on the structure of water. Sodium ion has a strong orienting influence on the molecules of water, i.e. it has a positive hydration. Potassium has a minimal effect on the first sphere of water molecules as compared with sodium, which is caused by the removal of water from the cation. Big K^+ ion causes an increase in the mobility of water molecules in comparison to pure water. This phenomenon is called negative hydration. In this case, relative to

“free” water , KOH until defined concentration plays role of elevated temperature and prefractures its structure.
Kinetics of curing the binder is shown in Figure 2.It can be seen that during the first 7 days strength development rate of the samples on potassium activator is significantly higher than on the sodium activator. Probably this is cause the higher mobility of water molecules in a solution of KOH and thus, the speed of movement of ions K^+ and OH^-, which play a crucial role in the early stages of hydration [8], when formation of nanosystem is very important. At this stage the particles of supramolecular hydration level of dispersion (1 ... 5 nm) consisting of at least three unit cells and having the properties of the phase are formed. These particles will be convert subsequently in macrostructural.

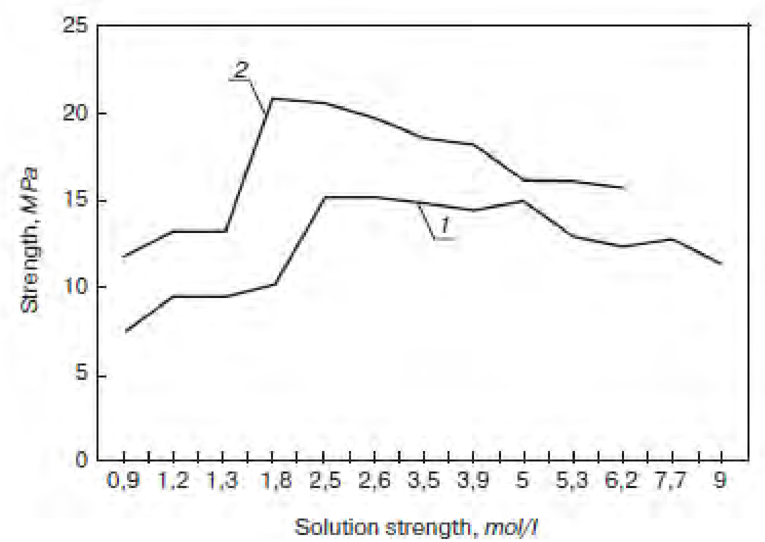


Figure 2 - Kinetics of curing the binder in normal condition

For obtaining of high-strength AAS stone it is necessary to being of silicic acid in a dissociated state during initial stage of its interaction with calcium, and polymerization of silicon-oxygen anions occurs later during the association of hydrosilicates calcium nucleus. Follow low-temperature polymerization in system MeO- (Al-Si) O_2 leads to the formation of zeolite phase with nanoscale size of the crystallites, and nano-sized particles of calcium hydrosilicates play the role of nucleation [3].
Higher final strength of the patterns on a base of KOH solution is likely a consequence of the structural differences in the hardened stone. Each of the alkaline cations (Na, K) is readily-soluble in water and easily introduced into the slag hydration products. With that morphology of calcium silicate gel (CSH) is change from disordered to laminar. Laminar hydration products block the capillary pores at a substantially lower degree of hydration than that observed if structure is disordered. It contributes to strength increasing. At that hydration products with a smaller molar volume can be responsible for smaller strength that is observed for the systems obtained using NaOH [12].

4. Conclusion

Based on the above facts it can be concluded that breaking covalent bonds -Si-O-Si-, -Si-O-Al-, -Al-O-Al- by complexing with OH- is crucial for destruction of the aluminosilicate slag structure. Structural differences of mixing luquid caused by ions K^+ and Na^+ affect the output speed of the destruction products of the reaction and kinetics of slag

hydration. The use of potassium as an activator increases the rate of set and final strength AAS stone.

References

[1] Shi C., Krivenko P.V., Roy D.M. Alkaliactivated cements and concretes.London and New York: Taylor & Francis Publisher. 2006. 376 p.

[2] Zhang Z., Provis J., Reid A., Wang H. Geopolymer foam concrete: An emerging material for sustainable construction. *Construction and Building Materials*. 2014. Vol. 56,pp. 113–127.

[3] Zhernovski I.V., Osadchaya M.S., Cherevatova A.V., Strokova V.V. Nanostructured aluminosilicate binder based on granite. *Stroitel'nye Materialy*. 2014. No.1-2, pp. 38-41.(In Russian).

[4] Shkolnik Y.A. Structure and hydration activity sulfide containing slag. Doc. Diss. (Engineering). Moscow. 1999. 276 p.(In Russian).

[5] Panfilov M.I. Pererabotka shlakov I bezothodnaya tekhnologiya v metallurgii [Recycling waste and non-waste technology in metallurgy]. Moscow:Metallurgy. 1987. 238 p.

[6] Vernigorova V.N., Sadenko D.S., Ulyanov V.V. About the mechanism of alkali activated slag cement. *Regional architecture and engineering*. 2010. No.2, pp. 4-8.

[7] Sychev M.M. Neorganicheslie klei [Inorganic adhesives]. Leningrad: Chemistry. 1986. 152 p.

[8] Krivenko P.V. The mechanism and kinetics of structure formation in nizkoosnovnyh alkaline cementitious systems. *Cement*. 1993. No. 4-5, pp. 27-31. (In Russian).

[9] Yuan B. Investigation on the activating effect of Na2CO3 and NaOH on slag. *Non-Traditional Cement & Concrete V Proceedings of the International Symposium*. Brno. 2014. Vol.1, pp.301-305.

[10] Artamonova A.V., Voronin K.M. Slag-alkaline binders based on blast furnace slag centrifugal impact grinding. *Cement i ego primenenie*. 2011. No. 4. pp.108-113. (In Russian)

[11] Buchachenko A.L. Nanochemistry - a direct path to the high technology of the new century. *// Successes of nanochemistry*. 2003. Vol. 75. No.5. pp.419-437. (In Russian).

[12] Mishchenko K.P., Ravdel A. Kratkii spravochnic fiziko-khimicheskih velichin [Quick Reference of physico-chemical variables]. Leningrad: Chemistry. 1974. 200 p.

[13] Zolotov Y., Dorokhova B.N., Fadeev V.I.Osnovi analiticheskoi khimii [Fundamentals of Analytical Chemistry]. Moscow: Vysshaya shkola.1996. 383p.

[14] Mishchenko K.P., Poltoratsky G.M. Termodinamika I stroenie vodnih I nevodnih rastvorov electrolitov [Thermodynamics and structure of water and non-aqueous electrolyte solutions]. Leningrad: Chemistry. 1976. 328 p.

[15] Benz D.P. Additives compounds of lithium, potassium and sodium. *Cement i ego primenenie*. 2011. No. 4, pp.82-88. (In Russian).

Autors:

E.A. Khudovekova, engineer
Magnitogorsk state technical university
38, Lenin Avenue, Magnitogorsk, Russia
khudovekova_ea@mail.ru

M.S. Garkavi, doctor of sciences (engineering)
ZAO Ural-Omega, mgarkavi@mail.ru
Structure 7,89, Lenin Avenue, Magnitogorsk, Russia

Markiv, T., Franus, W., Sobol, Kh., Blikharskyy, Z.

The effect of zeolitic tuff on structure formation and properties of cements

1. Introduction

Production of Portland cement is one of the most energy intensive among building materials and also a significant source of CO_2 emission in the world. Depending on the production technology, the CO_2 emission ranges from 0,7 to 1 t of CO_2 per 1 t of cement [1, 2]. The most part of this amount is caused by calcination, which is taken place obligatory during Portland cement clinker burning. Therefore, there are a lot of attempts to replace at least a part of clinker by active mineral additives [3-6]. The use of natural and artificial mineral additives for cement production has been constantly increasing to reduce energy consumption and CO_2 emission without causing any degradation of cement properties.
The most common representatives of such materials are industrial by-products, such as fly ash, silica fume, or blast furnace slag. From the environmental point of view, the application of these by-products also allows reusing a waste material instead of landfilling it [7]. Blast furnace slag is well-known and widely used active mineral additive with latent hydraulic properties for partial substitution of clinker in the process of Portland cement production.
Zeolite is also of particular interest among mineral additives of pozzolanic nature activity. According to Poon et al. [8] and Chan et al. [9], zeolitic tuff shows a higher pozzolanic activity over many used industrial by-products such as fly ashes and blast furnace slag. Moreover, fineness of the ground zeolite, which is a softer material than the Portland cement clinker, increases and reduces the grinding time [10]. Sobol et al. [11] found that cement containing zeolitic tuff needed more water to produce mixture of the same consistency. When it is used for concrete production, superplasticizer has to be added to control the rheological properties of the mixture. Franus et al. [12] states that zeolitic tuffs belong to hydrated aluminosilicate of alkali and alkaline earth cations with a three dimensional frame structure. Natural zeolite contains large quantities of reactive SiO_2 and Al_2O_3 that is why a number of studies were attempted to observe their performance as a mineral additive [5-8, 10]. Sanytsky et al. [7] reported that unique characteristics like high specific surface area available for reaction and the open zeolite structure contribute increased reactivity.
Therefore the aim of this work is to study the effect of zeolitic tuff on structure formation and properties of cements containing granulated blast furnace slag.

2. Experimental program

2.1. Raw Materials

Portland cement clinker, granulated blast furnace slag and zeolitic tuff from Sokyrnytsia deposits, Transcarpathian region of Ukraine, characterized by high clinoptilolite content, were used in this research. The chemical compositions of Portland cement components are shown in Fig. 1. The amount of CaO free in clinker is 1,4 wt.%. It should be noted, that zeolitic tuff contains large amounts of active SiO_2, Al_2O_3 and alkali oxides (K_2O, Na_2O) in comparison with other components of Portland cement. As

other pozzolanic substances, zeolitic tuff can improve strength performance of cement stone through the reaction of $Ca(OH)_2$ with pozzolans.

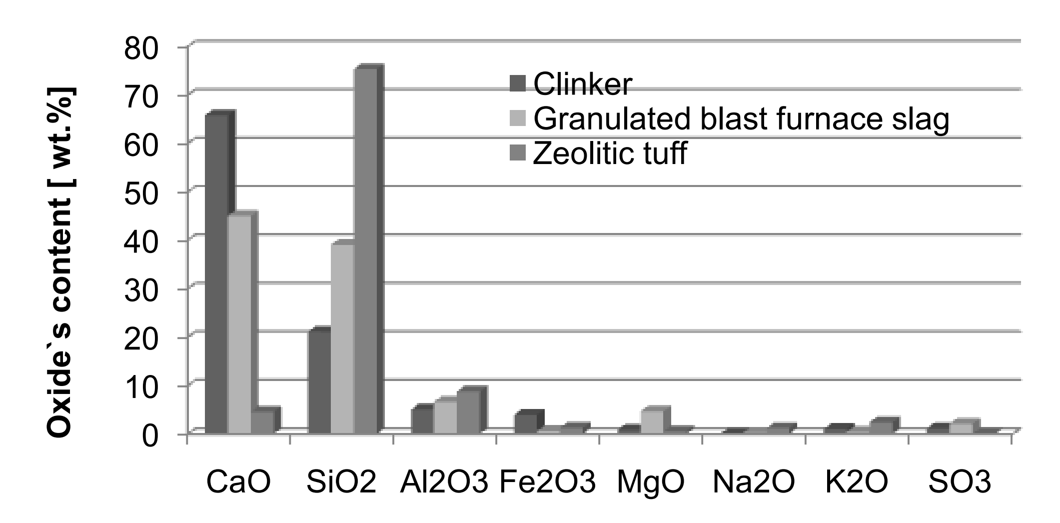


Fig. 1: Chemical composition of clinker, granulated blast furnace slag, zeolitic tuff

Zeolite has a porous structure with clear spatial orientation. The composition of aluminosilicate framework structures can be expressed by the formula (Na, K, Ca)$_{2-3}$Al$_3$ (Al, Si) $_2$Si$_{13}$O•$_{12}$H$_2$O. Clinoptilolite crystals have lamellar habitus, although they, like all other minerals of zeolite, belong to aluminosilicate framework, that is why they have a three-dimensional structure with a rigid system of channels and windows. This disparity between the form and structure of clinoptilolite is caused by heterogeneity of chemical bonds on certain crystallographic directions. This leads to the formation in its structure poorly connected alumino-oxygen layers, which arise in the form of plate crystals (Fig. 2).

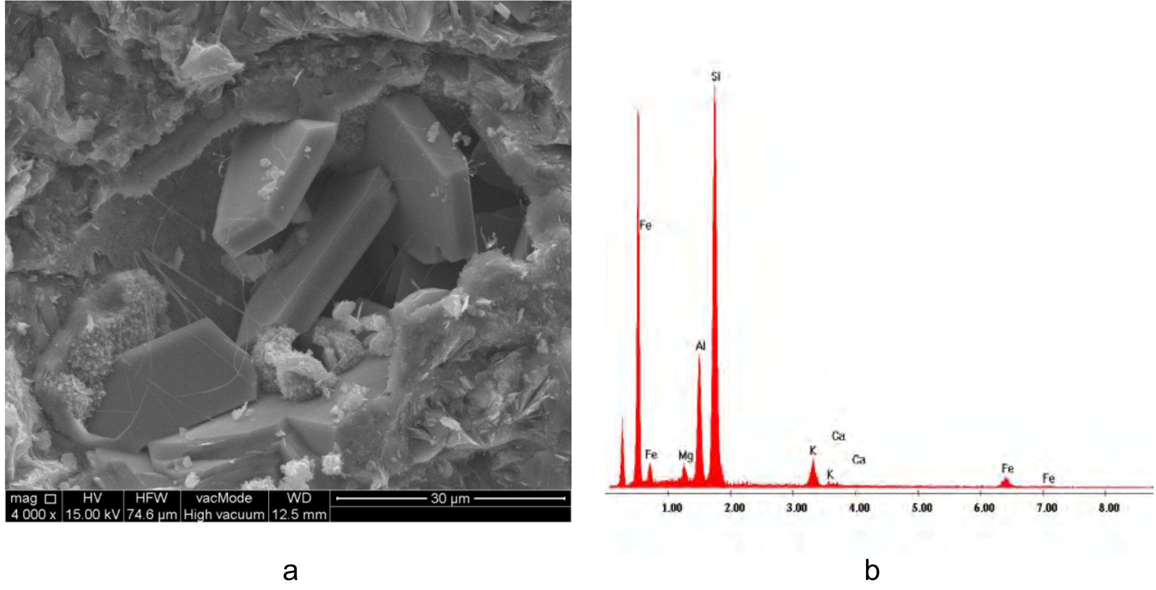


Fig. 2: SEM image, mag 4000X (a) and EDX point (b) analysis of the lamellar grains of zeolite

Using above-mentioned components, different types of cements were prepared. Compositions of these cements, which meet EN 197-1 [13], are presented in Tab. 1.

The fineness of cements was characterized by the residue on sieve № 008, which was in range 1-4 wt.%.

Tab. 1:
Composition of cements

Type of cements	Amount of components*, wt. %		
	Clinker	Granulated blast furnace slag	Zeolitic tuff
CEM I	100	-	-
CEM II/A-S	80	20	-
CEM II/B-S	70	30	-
CEM II/B-M	70	20	10

* - 5 wt.% of gypsum

2.2. Experimental Process

The chemical compositions of Portland cement components were determined by X-ray spectrometer ARL 9800 XP.
Water demand, volume expansion, setting time of cement pastes was determined according to EN 196-3 [14].
The strength tests were carried out using 30x30x30 mm cubes. Samples (paste 1:0) were prepared with water demand, which provides standard consistency of cement paste, demolded 24 h after casting, and stored in a room at temperature of 20 ± 2 ^{0}C and 50 ± 4% relative humidity. The strength tests of the cement stone specimens were conducted on days 2, 7, 28, and 56.
The morphology of clinoptilolite type of zeolitic tuff and microstructure of cement stone was examined by scanning electron microscope SEM FEI Quanta 250 FEG, equipped with EDS.

3. Results and discussion

Portland cement is a main component of different cement based construction materials. Therefore their performances, especially in service, significantly depend on properties of cements, such as bleeding, water demand, setting time, volume expansion, and compressive strength. It is noted, that bleeding can have multiple negative repercussions. It can cause poor bonding between layers of poured concrete and make the mixture harder to pump. As shown in Fig. 3, the bleeding of Portland cement CEM II/A-S and CEM II/B-S is 7 and 15% respectively higher than CEM I. Portland-composite cement CEM II/B-M containing 10 wt.% of zeolite shows decrease of cement grout bleeding value, which approximately corresponds to CEM I.
Fig. 4 shows that water demand of cements containing 20 (CEM II/A-S) and 30 wt.% (CEM II/B-S) of granulated blast furnace slag is 29% and it is 3% lower in comparison with pure cement CEM I. Incorporation of zeolitic tuff in Portland-composite cements causes almost 7% increase of water demand due to interconnected micropores of different sizes which were formed within the three-dimension structural skeleton.

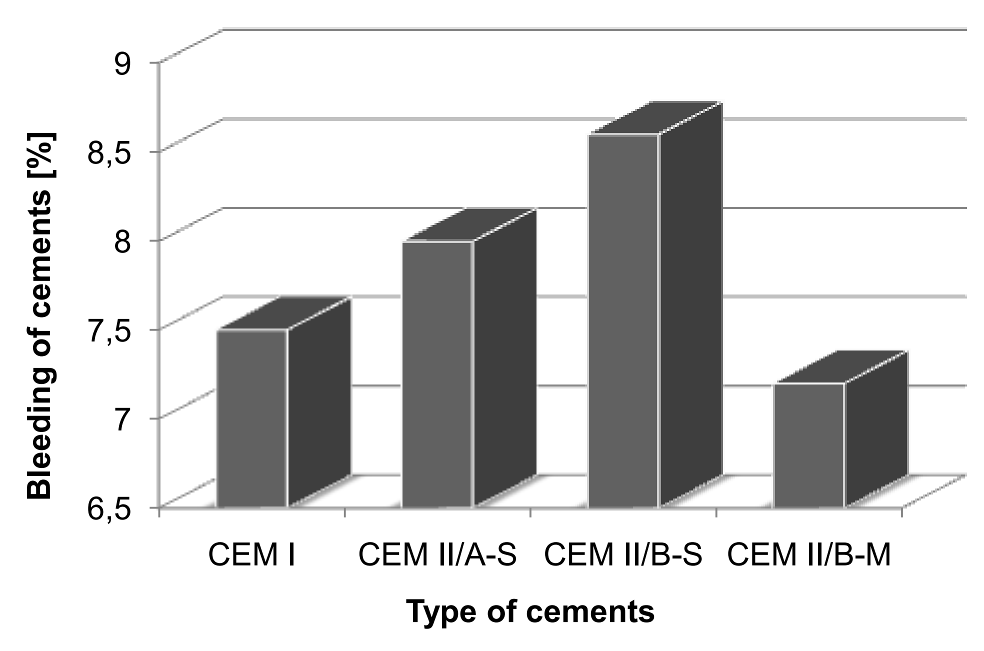


Fig. 3: Bleeding of cements

The excessive amounts of MgO and CaO free in the cements lead to expansions in the cement paste, which lead to cracking and damages inside the cement matrix. In order to detect the volume expansion a Le Chatelier test was conducted.

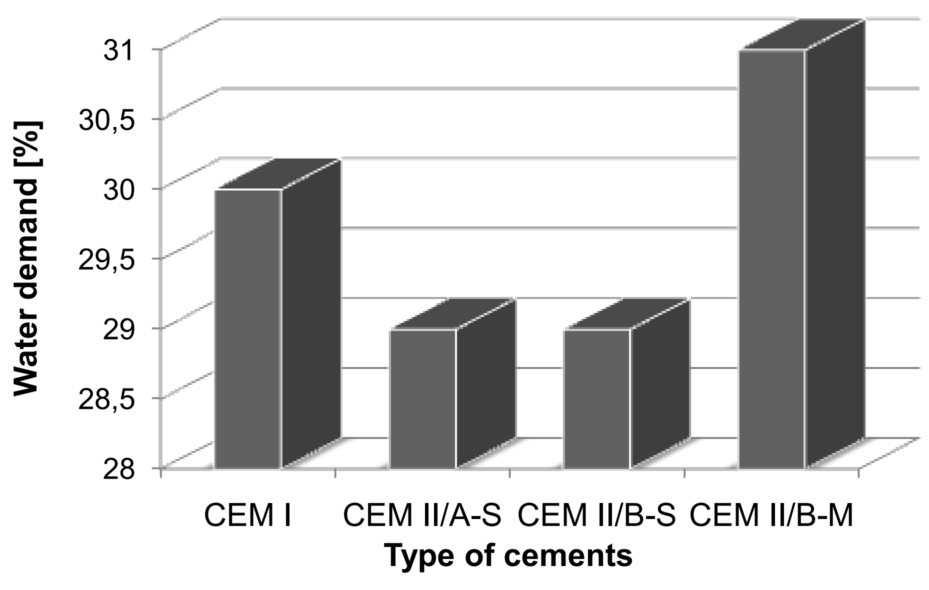


Fig. 4: Water demand of cement pastes

The volume expansion rate of cements containing active mineral additives was less than pure cement (0,9 mm) due to the lower content of CaO free and MgO. The results indicated that the volume expansion values changed between 0,5 and 0,9 mm. In addition, all values are lower than 10 mm, which meets European norm.

Setting time of Portland-slag cements is delayed in comparison with CEM I due to lower amount of clinker in the binder (Fig. 5). Portland-composite cement (CEM II/B-M) containing zeolitic tuff was characterized by shorter initial and final setting time in comparison with Portland-slag cements because of rapid decrease in consistency of the pastes, caused by continuously absorption of water by zeolitic tuff particles after preparation of cement pastes of normal consistency.

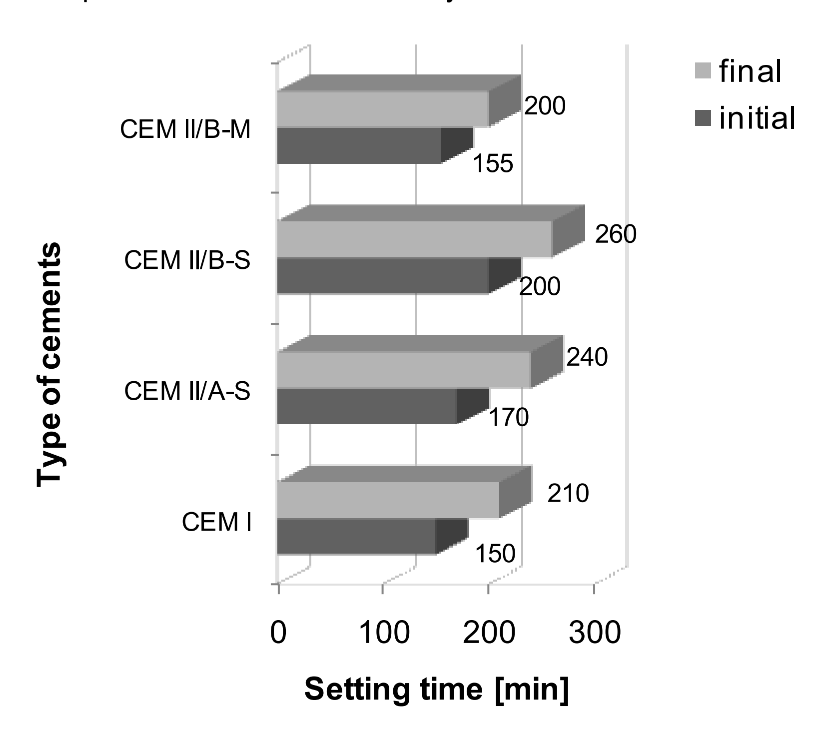


Fig. 5: Setting time of cement pastes

The average compressive strength of the Portland cements at the age of 2, 7, 28, and 56 days is presented in Fig. 6. As can be seen, early-age compressive strength of cements CEM II/A-S, CEM II/B-S, and CEM II/B-M containing active mineral additives is 10-20% lower than CEM I. It should be noted, that Portland-composite cement is characterized by the highest compressive strength decline. However, at 28 days, compressive strength of cements CEM II/A-S, CEM II/B-S, and CEM II/B-M decreases by almost 3, 4 and 5% respectively in comparison with CEM I. It was also observed that regardless of the replacement levels of cement by active mineral additives Portland-slag cements of II type CEM II/A-S, CEM II/B-S showed approximately similar compressive strength values to the reference cement CEM I after 56 days of hardening, but at the same time compressive strength of Portland-composite cement CEM II/B-M even slightly exceeded strength of pure cement CEM I. According to the findings, strength increase of Portland-composite cement is due mainly to the pozzolanic reaction. As zeolite has a high pozzolanic activity it easily reacts with $Ca(OH)_2$ during the hydration of cement and converts into the compounds that possess cementitious properties.

Peculiarities of zeolite and slag containing Portland-composite cement hydration were studied by the methods of physical and chemical analysis. Processes of such cements hydration are more complicated in comparison with hardening of cements without additives, because mineral additives of different nature activity take part in reactions.

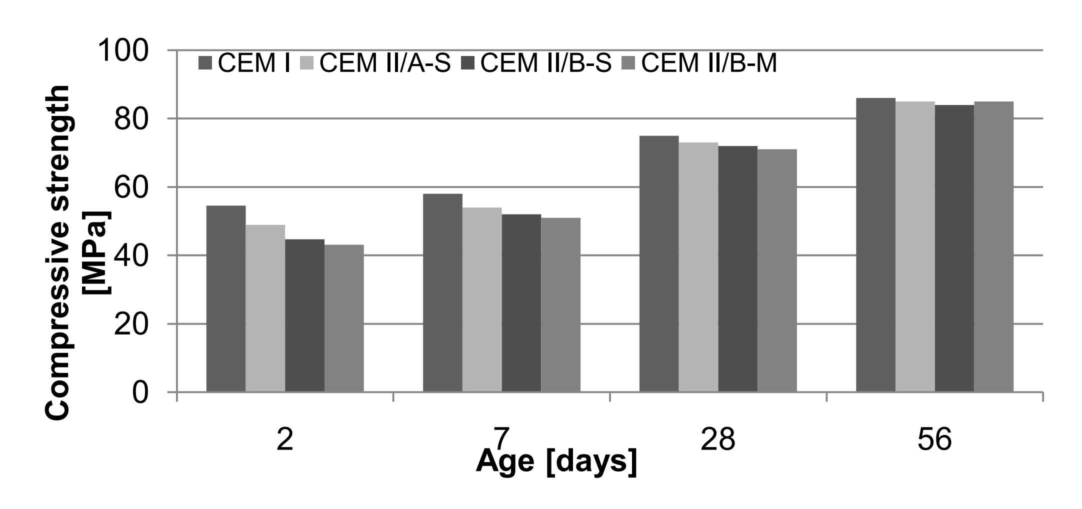


Fig. 6: Compressive strength of cement stone

Analysis of the microstructure of cement stone indicates about intensive passing of hydration processes that is in the initial period confirmed by a large number of small needle-like or scale-like crystals (Fig. 7). As seen, calcium hydrosilicates and hydrosulfoaluminate are observed in the composition of hydrated formations.

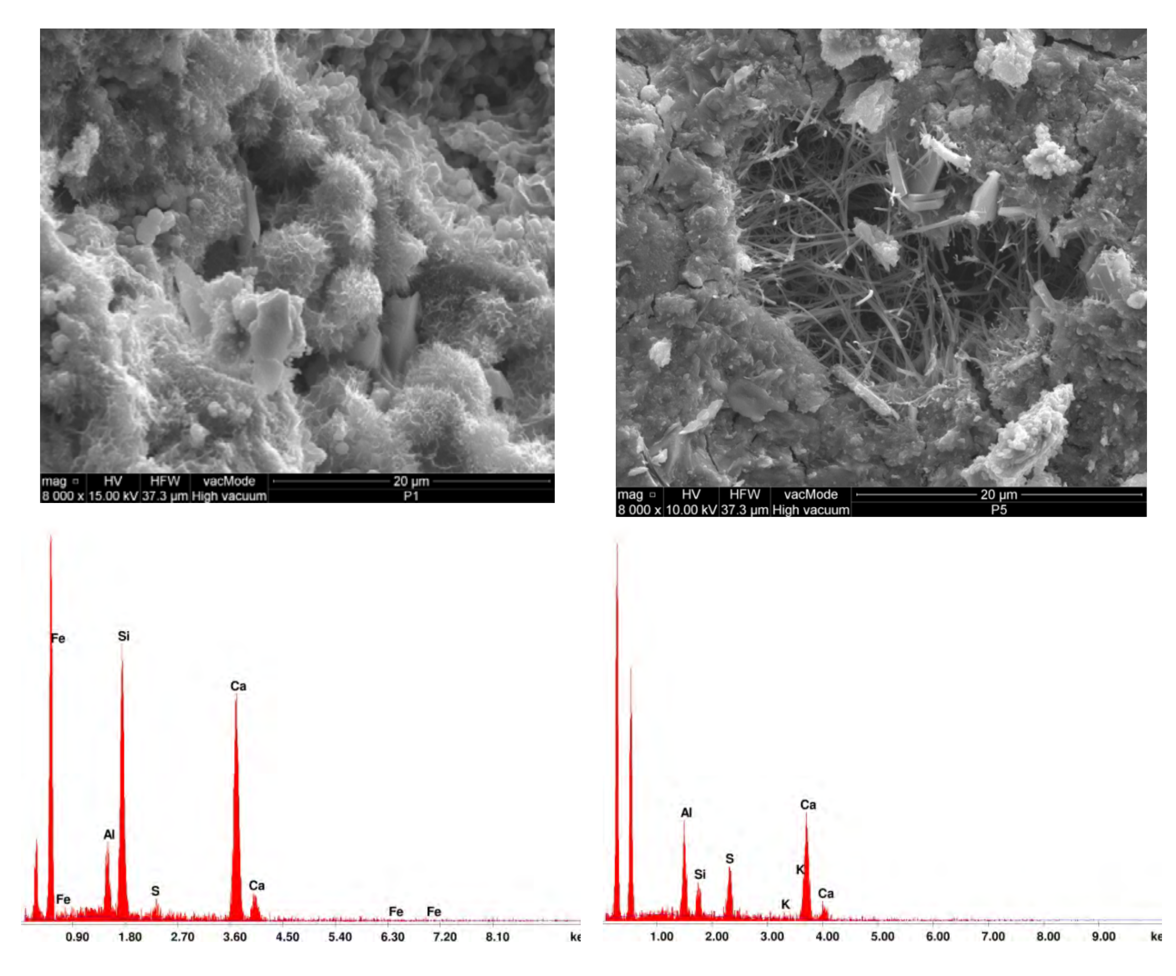


Fig. 7: SEM image and EDX point analysis of Portland-composite cement after 28 days of hardening

In the studied cements densely packed hexagonal plates of calcium hydroxide are hardly observed. The incorporation of slag and zeolitic tuff in the composition of hardening cement system makes it possible not only to improve technological and technical characteristics of cement, but also change the kinetics of its structure formation.

Zeolitic tuff serves not only as pozzolanic component, but also as a hardening activator of other mineral additive - slag. During the hydrolysis and ion exchange, zeolite ions of Na^+, K^+ and OH^- release in the liquid phase. It creates peculiar impulse in the system of cement hardening, which violates thermodynamically unstable condition of slag glass with the formation of calcium hydrosilicates and hydroalumosilicates. Moreover zeolite is a source of active Al_2O_3, which results in formation of additional amount of elongated needle-like crystals which according to microprobe analysis can be attributed to calcium hydrosulfoaluminate.

Thus, mixed alkali and sulfate activation is observed at the hardening of Portland-composite cement containing slag and zeolite. This results in formation of additional amount of hydrate phases, which also provide self-reinforcement of hardening system.

4. Conclusions

The addition of the zeolitic tuff to cement containing granulated blast furnace slag improves the technological and technical characteristics of obtained mineral binder, namely it decreases bleeding, shortens setting time and slightly increases the strength of cement in later age of hardening.

Mixed alkali and sulfate activation of composite cements with active mineral additives results in formation of additional amount of hydrate phases, such as calcium hydrosilicates as well as elongated needle-like crystals of calcium hydrosulfoaluminate, which provide self-reinforcement of hardening system and provides strength synthesis of cement stone.

Acknowledgement

This research was financed by the Project No IPBU.01.01.00-06-570/11-00.

References

[1] Hasanbeigi A, Price L, Lin E. *Emerging energy-efficiency and CO_2 emission reduction technologies for cement and concrete production: a technical review*. Renew Sustain Energy Rev 2012;16:6220–6238

[2] Sanytsky M., Markiv T., Kruts T. *Use of alternative fuels in ukrainian cement industry* / IBAUSIL. 17 Internationale Baustofftagung. – Weimar (Germany), 2009, Band 1. P.0543-0548

[3] Vejmelková E, Koňáková D, Kulovaná T, Keppert M, Žumár J, Rovnaníková P, et al. *Engineering properties of concrete containing natural zeolite as supplementary cementitious material: Strength, toughness, durability, and hygrothermal performance*. Cem Concr Compos 2015;55:259–267

[4] *Modified composite cements and energetic aspects of waste utilization* / M.Sanytsky, T. Markiv, T. Kropyvnytska, T. Krutc // 3rd International Symposium „Non-Tradition Cement and Concrete ”. - Brno, 2008. - P. 697-702

[5] Huniak O., Sobol Kh, Markiv T. *Optimization of compositions of special zeolite containing Portland cement*. Proc. “Urban development and territorial planning”, PJSC “VIPOL”. P.20-23. Ukranian

[6] Yılmaz B,Uçar A, Öteyaka B, Uz V. *Properties of zeolitic tuff (clinoptilolite) blended portland cement*. Building and Environment 42 (2007) 3808–3815

[7] Sanytsky M, Sobol Kh, Markiv T. *Modified composite cements*. - Lviv: Lviv Polytechnic National University Publishing House, 2010. Ukranian

[8] C.S. Poon, L. Lam, S.C. Kou, Z.S. Lin. *A study on the hydration rate of natural zeolite blended cement pastes*. Construction Build Mater 13 (1999) 427–432

[9] S.Y.N. Chan, X. Ji. *Comparative study of the initial surface absorption and chloride diffusion of high performance zeolite, silica fume and PFA concretes*. Cem. Concr. Compos. 21 (1999) 293–300

[10] Canpolat F, Yılmaz K, Kose MM, Sumer M, Yurdusev MA. *Use of zeolite, coal bottom ash and fly ash as replacement materials in cement production*. Cement Concrete Res 2004;34:731–735

[11] Markiv T., Huniak O., Sobol Kh. *Optimization of concrete composition with addition of zeolitic tuff*. Journal of Lviv Polytechnic National University. "Theory and practice of building". 2014; 781: 116-121

[12] Bandura L., Panek R., Franus W. *The use of clinoptilolite and synthetic zeolites for removal of petroleum substances*. Journal of Lviv Polytechnic National University. "Theory and practice of building". 2014; 781: 9-17

[13] EN 197-1 *Cement - Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements*

[14] EN 196-3 *Methods of testing cement Part 3: Determination of setting time and soundness*

Autors:

Dr.-Ing. Taras Markiv taras.y.markiv@lpnu.ua
Lviv Polytechnic National University
S. Bandera Str., 12
79013 Lviv, Ukraine

Prof. Dr. -Ing. hab. Wojciech Franus w.franus@pollub.pl
Lublin University of Technology,
Nadbystrzycka Str., 40
20-618 Lublin, Poland

Prof. Dr. -Ing. hab. Khrystyna Sobol khrystyna.s.sobol@lpnu.ua
Lviv Polytechnic National University
S. Bandera Str., 12
79013 Lviv, Ukraine

Prof. Dr. -Ing. hab. Zenoviy Blikharskyy ibid-dyrekcia@lp.edu.ua
Lviv Polytechnic National University
S. Bandera Str., 12
79013 Lviv, Ukraine

Kropyvnytska T., Kotiv R., T. Kruts, I. Geviuk

Production engineering and properties of multimodal Portland cements containing limestone meal

1. Indroduction

The cement industry worldwide is facing growing challenges in conserving material and energy resources, as well as reducing its CO_2 emissions. The reduction of the clinker factor remains a key priority in cement. CEM I cements are being increasingly replaced by CEM II cements which, in addition to the clinker, also contain other main constituents. Grinding efficiency is important for all comminution processes in a cement plant. While the requirements are basically the same in all cases, cement grinding has a special additional focus, which is workability of the final product and its strength development. Both parameters not only depend on the particle size but to a large degree on the size distribution [1-4].
The main problem for process engineering is to prepare and mix suitable combinations of clinker and interground additives so that the performance lies in the same range as comparable Portland cements. Most cement plants use granulated blast furnace slag and fly ash as a mineral additives and limestone as microfiller. At the same time with increasing content of granulated blast furnace slag deteriorates cement grindability. The slope for the blast furnace slag, which is the hardest to grind, and for the clinker is 0.9 and for the readily grindable limestone it is 0.5. Such differences in grindability must be taken into account during intergrinding as the fine grinding of the various cement constituents does not take place individually or independently from one another but is dictated by the settings of the mill and classifier as well as by the grindability of the cement constituents. These differences in grindability also affect the overall particle size distribution of the cement [5].
Completely different conditions can be expected in the combination of clinker with limestone meal, e.g. in Portland-limestone cement. Because limestone is easier to grind the limestone meal builds up in the finer size fractions during intergrinding with clinker [6]. According to the technology of separate grinding and subsequent mixing the degree of homogeneity of highly dispersed system with limestone fundamentally differs. Ultrafine filler added during cement milling is thoroughly mixed with grinded clinker. It provides its maximum uniform distribution in the mass of the cement powder. Particles of microfiller that are placed between individual grains of cement increase their adsorption, reduce porosity and promote compaction of cement stone structure. The most complete microfilling effect is with increasing of volume concentration of ultrafine additives when the porosity of a cement stone decreases and density of its structure increases. In contrast to intergrinding, separate grinding followed by mixing of the components produces a uniform distribution of clinker and blastfurnace slag over the entire particle size range, optimization of particle size distribution of the obtained composite Portland cement, improve technological, physical and mechanical properties of mortars and concretes based on this binder [7-9].
Significant potential for optimization of high performance composites is a gap-graded particle size distribution. Under this approach multimodal composite cements are manufactured. At the same time classes with different maximum grain size should be separated from each other, it creates an opportunity to use different materials for individual fractions of grains. As the result, a classical optimization problem in terms of the potential of early and final strength development, required and available grain size,

impact of the components on the rheology, cost of the components, including their preparation is concerned [10].
The separate grinding is more efficient and such multimodal Portland-limestone cements and Portland-composite cements ("green cements") are characterized by higher compressive strength and determined by ecological and economic factors [11, 12]. As a result, considerable practical interest is the development of multimodal cements with the addition of limestone that are obtained by separate grinding due to system combination of Portland cement with ultrafine additives of different types.

2. Experimental program

2.1. Raw Materials

Ordinary Portland cements (OPC) CEM I 42,5R (SSA=3420 cm^2/g) and CEM II/A-S 32,5R (SSA=3400 cm^2/g) JSC "Ivano-Frankivskcement" based on Portland cement clinker with chemical composition (mass.%: CaO – 65.45; SiO_2 – 20.56; Al_2O_3 – 5.36; Fe_2O_3 – 4.03; MgO – 0.75; SO_3 – 0.82; K_2O – 1.10; Na_2O – 0.05) was used in the investigations. Mineralogical composition of clinker is, mass.%: C_3S – 61.40; C_2S – 12.63; C_3A – 7.38; C_4AF – 12.27. The limestone meal with content of $CaCO_3$ 95 mass.%, fly ash and zeolite were used as mineral additives for production of multimodal Portland-limestone cements and Portland-composite cements.
Limestone belongs to the type L according EN 197-1:2011 in terms of total content of organic carbon [13]. Limestone with different dispersion were used in research: limestone L (SSA=6900 cm^2/g), limestone L^* (SSA=9800 cm^2/g), limestone L^{**} (SSA=10200 cm^2/g).
Surfactants were used to increase the intensity of grinding. This allows to reduce the re-agglomeration of fine particles, improve separator efficiency, increases production rate and improve the quality of Portland-composite cements.
Standard polyfractional sand according EN 196-1 was used for testing of cements. Quartz sand with fineness modulus (Mf) 1.89 for production of concretes was used. Crushed granite of fraction 5-20 mm was used for the manufacture of concrete. Admixture of polycarboxylate type was used as superplastisizer (SP).

2.2. Experimental Process

Mortar prisms (40×40×160 mm) with cement–sand–water proportions of (1/3/0.5) were prepared. The compressive and flexural strength were determined on two mortar prisms for each testing age according to EN 196-1. Physical and mechanical tests of cements and cement-sand mortars were carried out according to usual procedures. Sulphate resistance of cements was determined by the accelerated method.
Study of fractional composition and grinding fineness of cements were carried out by sieve analysis and by determination of the specific surface area by Blaine; particle size distribution was determined using a laser particle analyzer Mastersizer. Physical and mechanical properties of the cements were carried out according to current standards and generally accepted methods. The study of the phase composition of cement's hydration products was made using complex of modern physical and chemical methods of analysis: X-ray diffractometry (DRON-2.0, Siemens D5000), differential thermography (OD-1500Q), chemical composition of cements and mineral additives was defined using X-ray spectrometer ARL OPTIM'X. To study the morphology of the surface of the cement stone electronic scanning microscope Philips XL30 ESEM-FEG was used.

3. Results and discussion

The issue of partial Portland cement clinker substitution by finely ground limestone in the production of market-oriented cements of type CEM II is solved on the cement plant JSC "Ivano-Frankivskcement", leader in Ukraine cement industry, which has installed high-tech equipment from famous EU companies. During summer of 2014 it was reconstructed the old rotary kiln Ø3.6 m, that put out of operation, into dryer for natural and technogenic materials (limestone, zeolite, sand, blastfurnace slag, etc.) by means of exhaust gases from new dry process kiln. This gives a possibility to produce blended “green” cements through the implementation of intergrinding and separate grinding of clinker and additives in mills with up-to-date separators.

Particle size distribution of materials that were used to produce composite cements was studied. The content 10.0; 50.0 and 90.0 vol.% of Portland cement CEM I 42.5 particles is equal to 5.8; 19.4 and 56.3 µm correspondingly. The D_{10}, D_{50}, D_{90} of SCMs are given in Table 1. According to the particle size distribution of limestone meal and fly ash fraction Ø1; Ø10; Ø20 and Ø40 µm are respectively 8.1, 54.6, 81.1, 97.2 and 6.7, 43.0, 57.1, 72.9 %, and the grain size D_{50} and D_{90} corresponds to 9.7, 11.2 and 15.7, 76.0 µm. Particle size distribution of limestone meal is shown on Figure 1, a.

Tab. 1:
Particle size distribution of Portland cement and mineral additives

Material	D_{10}, µm	D_{50}, µm	D_{90}, µm
CEM I 42.5	5.8	19.4	56.3
Limestone meal	3.2	9.7	11.2
Fly ash	3.8	15.7	76.0
Zeolite	2.3	12.2	42.3

The degree of additional interfacial active surface of SCMs could be obtained by the determination of the ratio of specific surface particles to their volume (S/V) [14]. The coefficient of incremental surface activity K_{isa}, which shows the influence of particle content in total volume was calculated by the product of S/V coefficient and incremental volume of each fraction. It was shown that the coefficient of incremential surface activity (K_{isa}) for limestone meal is 1.6 times higher than the value of the same parameter for CEM I 42.5 (Figure 1, b). The maximum value of the incremential surface activity coefficient for limestone meal is 5.93 μm^{-1}•vol % respectively, while the CEM I 42.5 – 3.81 μm^{-1}•vol %.

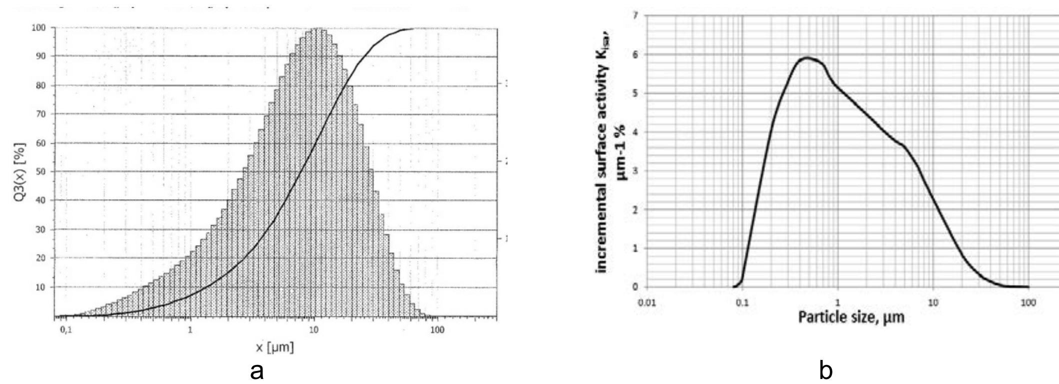


Fig. 1: Particle size distribution (a) and coefficient of incremential surface activity (b) of limestone meal

With the addition of 10-40 mass.% of limestone meal (SSA = 6900 cm^2/g) to Portland cement CEM I specific surface area increases, decreases water separation and water demand of paste and increases initial setting time. Herewith compressive strength decreases in all terms of hardening. The use of limestone in amount more than 5-8 mass.% positively affects on strength. The use of limestone meal in composite Portland cements can increase their surface area to 10-12%. Adding both blast furnace slag and limestone meal accelerates initial setting time for 10-20 minutes compared with CEM I. Portland cement CEM II/B-M(Z-L) with addition of limestone meal and zeolite is characterized by increased water demand. Use of combination of fly ash and limestone meal increases the initial and final setting time by 40 and 50 minutes.
When using fractions of mineral additives and fillers with high surface energy in Portland-composite cements there is a significant area of phase interface that will ensure their physical-chemical and mechanical-chemical activity, thus the processes of structure formation and strength synthesis may fundamentally change. The separate grinding is more efficient and such multimodal Portland-limestone cements and Portland-composite cements are characterized by higher compressive strength and determined by ecological and economic factors. A wider range of grain particle size distribution of fine limestone meal allows to enrich the system by smaller particles and thereby to reduce the volume of voids between the grains of clinker. It was observed that using of 5-15 mass.% of limestone in cement CEM II/A-S can reduce water demand of Portland-composite cements to 7.7-15.4 %. The addition of limestone in an amount of 5 and 10 mass.% provides to accelerating of the early structure formation. Increasing amount of limestone up to 15 mass.% leads to a retarding in processes of strength development of Portland-composite cement in all terms of hardening. The highest strength after 28 days of hardening is achieved in Portland-composite cement, which containes 10 mass.% of limestone.
Portland-composite cements CEM II/A-L, CEM II/A,B-M (S-L), CEM II/B-M (Z-L) and CEM II/B-M (V-L) by the setting time and strength corresponds to EN 197-1 (table 2).

Tab. 2:
Physical and mechanical properties of Portland cement and Portland-composite cements

Binder	SSA, cm^2/g	Water demand, %	Setting time, min		Compressive strength at the age, days, MPa	
			initial	final	2	28
CEM I 42,5 R	3420	29.0	170	240	28.0	44.8
CEM II/A-L 42,5 R	3900	26.7	160	240	28.3	45.0
CEM II/A-M(S-L) 42,5 R	3680	27.4	150	210	27.4	44.6
CEM II/B-S 32,5 R	3360	28.9	200	280	16.8	35.6
CEM II/B-M(S-L) 32,5 R	3550	28.0	160	230	19.3	39.8
CEM II/B-M(Z-L) 32,5 R	3820	29.4	170	240	19.7	40.4
CEM II/B-M(V-L) 32,5 R	3850	28.5	210	290	16.9	37.6

As can be seen from Table 3 during testing of cement CEM II/A-M(S-L) in accordance to EN 196-3 soundness (expansion) was not detected. Portland-composite cement with the addition of limestone meal is characterized by high water retention (99%). Portland cement CEM II/A-M(S-L) 32,5 is characterized by increased flowability, according to EN 197-1 and refers to cements with low heat of hydration (185.7 J/g).
According to XRD analysis on diffractograms of cement paste with addition of ultrafine limestone L** and mineral additives after 28 days of curing (w/c=0.4) the lines of calcite (d/n=0.303; 0.249 nm), calcium hydroxide (d/n=0.490; 0.263 nm) and ettringite (d/n=0.973; 0.561 nm) are fixed. Structure formation of multimodal Portland cements

with addition of ultrafine limestone meal with high surface energy is determined by chemical interaction of calcium carbonate with products of hydration C_3A with the formation of hexagonal crystals of hydrocarboaluminates $C_3A{\cdot}CaCO_3{\cdot}12H_2O$. Fine particles of carbonate microfiller due to the effect of "fine powder" and chemical interaction with the products of hydration of alumo-containing phases with the formation of structurally active hexagonal AF_m-phases promotes cement paste strength increase.

Tab. 3.:
Construction and technical properties of Portland cements

Indicator	CEM I 42,5R	CEM II/A-M(S-L) 32,5R
Chloride content, %	0.016	0.006
Loss on ignition, %	0.99	1.17
Insoluble residue, %	1.0	-
Sulfate content (as SO_3), %	2.4	2.55
Soundness (expansion), mm	0	0
Bleeding in cement paste, %	28.0	26.0
Water retention, %	97.0	99.0
Segregation, %	1.4	3.9
Heat of hydration after 41 hours, J/g	463.3	254.3
Frost resistance (Loss of compressive strength after 75 cycles of freezing), %	4.9	13.2
Sulphate resistance, Ks (After: 30/45/60 days)	1.20/1.05/1.09	1.21/1.08/1.06
Crack resistance	microcracks were not detected	

According to EDX, the relative content of elements in interpore space in the sample of cement paste meets CSH-phases (Figure 2). The ettringite crystallized in the interpore space topochemically in the form of small needle-shaped crystals (0.5 – 1.5 µm), which promote a synthesis of the cement stone strength due to its densification. Fine grains of calcite in the massiv of the CSH-phases enable to reduce shrinkage deformations of the multimodal Portland-composite cement with addition of limestone meal.

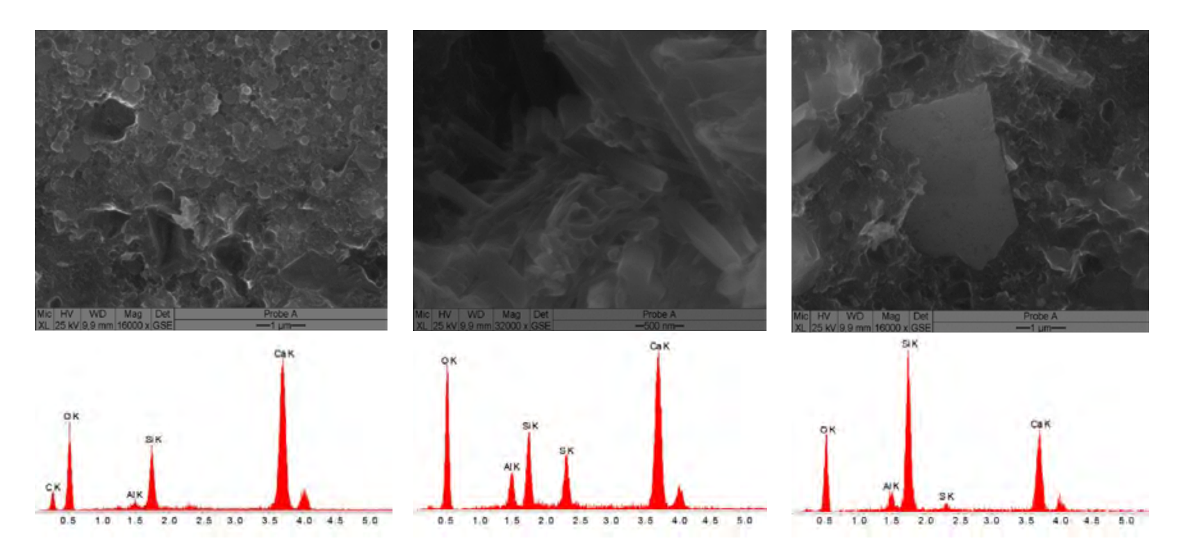


Fig. 2: The SEM images and the EDX spectrum of paste based on Portland-composite cement after 28 days of hardening

After 28 days of hardening calcium hydroxide lines intensity decreases in 2 times for paste based on multimodal Portland cement compared with the paste based on CEM I.

The use of aluminum-containing pozzolanic additives (fly ash, zeolite) promotes fuller binding of calcium hydroxide in calcium hydrosilicates which indicate acceleration of the pozzolanic reaction [15, 16].

During grinding of limestone its dispersion significantly increases. Part of Portland cements CEM I and CEM II/A-S was replaced by limestone with different specific surface area (L, L*, L**) by technology of separate grinding. Partial replacement in volume of cement by limestone filler of 6900 to 10200 cm^2/g specific area resulted in an enhancement in fluidity and a reduction of the yield stress. As seen from Figure 3, a, the addition of 10-20 mass.% of ultrafine limestone L** provides strength increase of fine-grained concrete (C:S=1:2) in all terms of hardening at 8.7-5.2% compared to concrete based on Portland cement CEM I. The same trend is observed with the addition of limestone (SSA=10200 cm^2/g) to the composition of Portland cement CEM II/A-S. After 365 days of hardening strength increases for all compositions of fine-grained concretes based on CEM I and CEM II/A-S with ultrafine limestone meal. Fine-grained concretes based on CEM I and CEM II /A-S with the addition of 10 mass.% of ultrafine limestone meal L** (10200 cm^2/g) are characterized by highest strength which is respectively 85.7 and 82.1 MPa (Figure 3, b). Herewith the porosity of fine-grained concretes with the addition of ultrafine limestone after 28 days of hardening decreased by 17…8%.

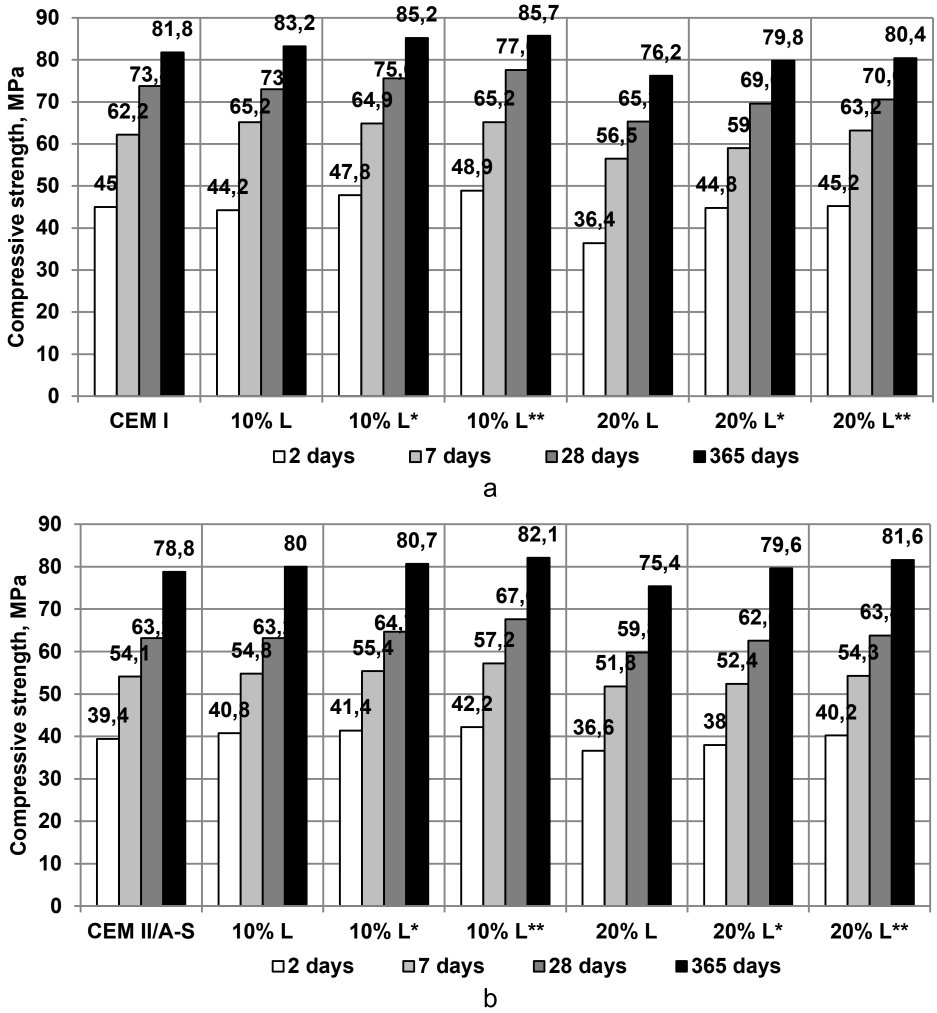


Fig. 3: Compressive strength of fine-grained concretes based on CEM I (a) and CEM II/A-S (b) with addition of limestone meal of different dispersion

Complex admixture based on superplasticizer and modifier of air-entraining action was added to composition of mixtures to obtain mortars and concretes with improved properties [17]. Compressive strength after 28 days of curing for modified fine-grained concrete (C:S=1:2; W/C=0.36; flowability 240 mm) based on multimodal Portland cement CEM II/A-M(S-L) with the addition of ultrafine limestone is 78.4 MPa.
Concretes based on multimodal Portland cement containing limestone meal and superplasticizer (amount of cement is 350 kg/m^3) were tested. Modified concrete mixes (W/C=0.43) are characterized by higher workability and slump is 180 mm which allows to relate concrete to consistence class S4. The volume of entrained air is 1.8 %. Compressive strength after 28 days of hardening of modified concrete exceed the strength of concrete based on CEM I on 25.9% and is 57.3 MPa which corresponds to the strength class C 45/55. Modified concretes are characterized by average density 2420-2430 kg/m^3 and water absorption 2.7 mass.%. Applying of multimodal Portland cements containing limestone meal with low heat of hydration allows to decrease strain of concrete.
The technologies of green engineered multimodal Portland cements containing limestone meal use in building industry according to the strategy of sustainable development provides the implementation in construction. Portland-composite cement with addition of limestone meal CEM II/A,B-M(S-LL) could be used for construction of reinforced concrete bridges, massive concrete structures, pools, precast reinforced concrete. Low chloride content can increase operating life of reinforced concrete due to the decrease of reinforcement corrosion in concrete. High plasticity of concrete mixes based on CEM II/A-L allows for the creation of irregular and free-form shapes, working both as a structural solution and providing an exterior appearance, creating a unique shape, a monolithic building.

4. Conclusions

It is shown that multimodal Portland-limestone cements and Portland-composite cements (“green cements”) obtained by separate grinding are characterized by higher compressive strength. Investigated CEM II cements containing limestone meal show properties comparable with those of the CEM I class cements of the similar strength class. The use of limestone meal with high specific surface area leads to entire system surface grow with a corresponding increase of physically bound water amount in the mixture, which improves its rheological properties and compaction of the concrete. Carbonate additives in Portland-composite cements act as a microfiller and active components relatively to aluminate aluminoferrite phases. Synergistic combination of ultrafine mineral additives and fillers in multimodal Portland-composite cements ensures the formation of dense microstructure of paste and increase its strength. Methodology development of “green” multimodal Portland cements for sustainable concrete and mortars of a new generation includes system research of cement matrix in a wide range of prescription solutions at all stages of the crystallization structure formation.

References

[1] Schneider M., Romer M., Tschudin M., Bolio H.: *Sustainable cement production—present and future*. Cement and Concrete Research, Vol: 41, Issue: 7, 2011. – pp. 642-650.

[2] *Carbon Capture Technology ECRA’s approach towards CCS*. ECRA CCS project – Communication Bulletin, 2012. – 10 p.

[3] Shi C., Fernández Jiménez A., Palomo A.: *New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement.* Cement and Concrete Research, 41 (7), 2011 – pp. 750-763.
[4] Ludwig H.-M.: *Future cements and their properties*. Cement International., Verlag Bau + Technik GmbH, vol. 4, 2012. – pp. 81-89.
[5] Ludwig H.-M.: *Influence of process technology on the manufacture of market-oriented cements.* VDZ congress, 2002. – pp. 2-24.
[6] Giergiczny Z., Sokołowski M.: *Cement z dodatkiem kamienia wapiennego CEM II/A,B-LL – właściwości i możliwości zastosowania w budownictwie*. Budownictwo, Technologie, Architektura, nr 3, 2008. – pp. 54-57.
[7] Lindner S., Ludwig H.-M., Muller H., Wachtler H.-J.: *Production and properties of CEM II/B-M portland composite cements.* VDZ congress, 2002. – pp. 37-41.
[8] Muller Ch.: *Durability of concrete made with Portland-limestone and Portland-composite cements CEM II-M (S-LL)*. Concrete Technology Reports 2004-2006. – pp.29-53.
[9] Zach J., Schorik V., Petranek V.: *Possibilities of utilization of finely ground limestone for cement CEM II as substitution to blast furnace slag.* 17. ibausil, Weimar, Tagungsband 2, 2009. – pp. 117-122.
[10] Sanytsky M., Sobol Ch., Markiv T.: *Modified composite cements*. Edition of Lviv Polytechnic National University, 2010. – 130 p.
[11] Wolter A., Palm S.: *Current development of multicomposite cements and its main components.* Weimar Gipstagung, 12-15 September 2012: Tagungsbericht. – Bauhaus – Universitat Weimar, Bundesrepublik, 2012. – pp. 10001-10011.
[12] Dorazilová I., Bodnarová L., Hela R., Válek J., Jarolím T. *Portland-limestone cement and portland-composite cement ("green cement") – properties and applicability for concrete production.* 18 ibausil, 12-15 September 2012: Tagungsbericht. Bauhaus, Weimar, Bundesrepublik. – pp. 117-122.
[13] EN 197-1:2011 Cement-Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements.
[14] Kryvenko P., Sanytsky M., Kropyvnytska T., Kotiv R.: *Decorative multi-component alkali activated cements for restoration and finishing works.* Advanced Materials Research, vol. 897, 2014. – pp. 45-48.
[15] Giergiczny Z.: *Fly ash as a component of cement.* Cement and its application, vol №4. 2014. – pp. 24-33.
[16] De. Weerdt K., Justnes H., Lothenbach B., Ben Haha M.: *The effect of limestone powder additions on strength and microstructure of fly ash blended cements.* 13th International Congress on the Chemistry of Cement, 5 June, 2011. – pp. 219.
[17] Ara A. Jeknavorian, W.R. Grace & Co.: *Chemical Admixtures of the Future: Opportunities and Challenges for Sustainable Concrete Production, Placement, and Service Life*. Cambridge, MA USA "Innovations in Chemical Admixture Technology as Related to Sustainability", ACI- Spring Convention, Dallas, March 20th, 2012.

Autors:

PhD. Tetiana Kropyvnytska tkropyvnytska@ukr.net
PhD. Roman Kotiv rkotiv@ukr.net
Lviv Polytechnic National University
Institute of Civil and Environmental Engineering
79013 Lviv, Ukraine

PhD. Taras Kruts kruts.tm@gmail.com
Mgr. Iryna Geviuk irynageviuk@ukr.net
JSC "IVANO-FRANKIVSKCEMENT"
77422, Ivano-Frankivsk region,
Tysmenytsya district, v. Yamnytsya, Ukraine

J. Unseld; A. Wolter

Untersuchungen zur „inneren“ Kornverteilung von Multikompositzementen

1. Einleitung

Mit ihrer Selbstverpflichtung, die spezifischen CO_2-Emission pro Tonne Zement um 28 % gegenüber dem Jahr 1990 zu reduzieren, hat die deutsche Zementindustrie einen wesentlichen Schritt in Richtung nachhaltige und ressourcenschonende Produktion gemacht. Durch eine wesentliche Erhöhung der Sekundärbrennstoffrate, Optimierung von Ofen- und Mahltechnik, sowie einer Verminderung des Klinkerfaktors auf einen Wert von 0,59 gelang es der Zementindustrie dieses Ziel bereits in den Jahren 2008-2012 zu erreichen [VDZ03].

Zu beobachten ist ab 2003 eine deutliche Verschiebung der Marktanteile verschiedener Zementklassen am deutschen Zementmarkt, wobei als Klinkersubstitute hauptsächlich latent-hydraulischen Materialien, wie beispielsweise Hüttensand, puzzolanisch aktive Materialien wie Steinkohlenflugasche oder Microsilica und nicht zuletzt Kalkstein eingesetzt werden [Zah01]. Insbesondere ersetzen CEM II/(A,B)-M Zemente (Portlandkompositzemente) die frühere Klasse CEM I 32,5, wobei neben Hüttensand auch ein Kalksteinanteil von >6% zum Einsatz kommt.

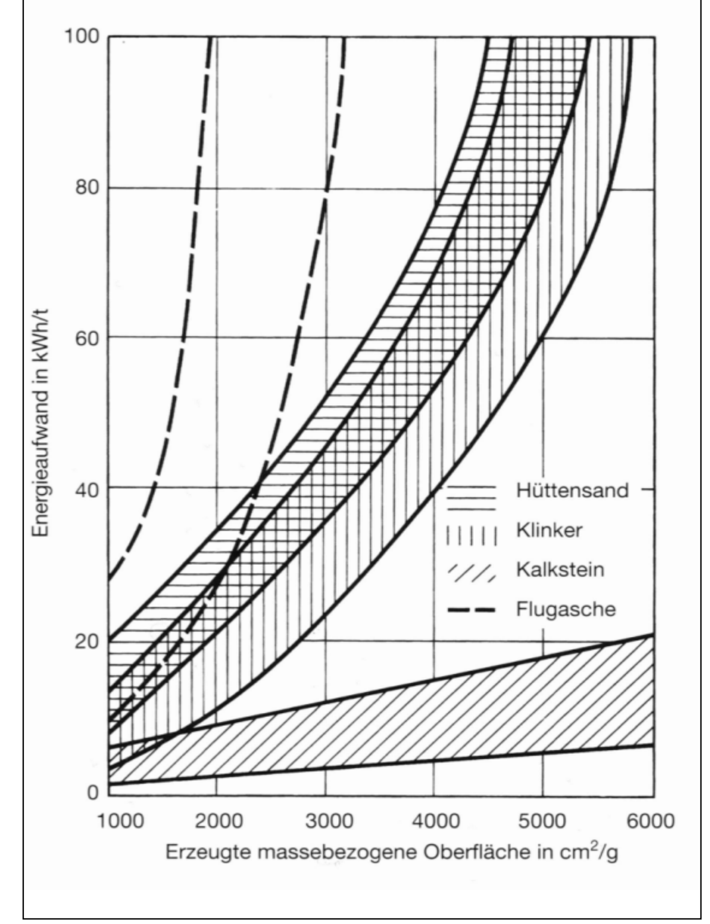


Abbildung 1 Mahlbarkeit [Loc01]

Die Verfahrenstechnik der Herstellung der Zemente ist in der Norm [DIN EN 197-1] nicht detailliert festgelegt, sodass die Hauptbestandteile getrennt oder gemeinsam vermahlen werden können.

Aus dieser Tatsache ergibt sich das Problem, dass die traditionelle Korrelation zwischen der spezifischen Oberfläche nach Blaine [DIN 66127] und der Druckfestigkeit der Zemente insbesondere nach kurzen Hydratationszeiten mit zunehmendem Klinkersubstitutionsgrad

unsicherer wird. Dieses Phänomen ist dadurch zu erklären, dass das Hydratationspotential der Feinstfraktion von Multikompositzementen besonders im Falle gemeinsamer Vermahlung deutlich abnimmt. Hierfür sind die verwendeten Klinkersubstitute verantwortlich, deren nahezu inerte (Kalkstein) bzw. puzzolanische oder latent-hydraulische Reaktionen (Hüttensand) einen deutlich geringeren Frühfestigkeitsbeitrag leisten, als dies der Klinker vermag [Kit01].

Wie in Abbildung 1 deutlich wird, wird die Mahlbarkeit in der Reihenfolge Kalkstein>Klinker>Hüttensand immer schwieriger. Die weit verbreitete gemeinsame Vermahlung führt aus diesem Grund zu einer Anreicherung des Kalksteinmehls in der Feinstfraktion des Zements, und des Hüttensandes in den eher gröberen Kornfraktionen [Loc01]. Genau umgekehrt wäre es optimal für das Hydratationspotential, insbesondere für frühe Prüftermine [Res01]. Steinkohlenflugasche als weiterer Hauptbestandteil von Portlandkompositzementen (mit zunehmender Tendenz), wird in der Regel direkt dem Sichter aufgegeben, so dass sich deren Kornverteilung überwiegend dem Zement insgesamt anpasst.

Für Hüttensand wies Ehrenberg [Ehr01] überzeugend nach, dass die Festigkeitscharakteristik von Portlandzement auch bei hohen Substitutionsraten weitgehend erhalten, ja sogar verbessert werden kann, wenn die feinste Kornfraktion klinkerarm und zugleich hüttensandreich ist.

Nach Ellerbrock [Ell01] bewirkt eine Klinkersubstitution von bis zu 20 % Kalksteinmehl einen Festigkeitsgewinn (28d) in Bezug auf die Verdünnungslinie, darüber nimmt die Festigkeit aber überproportional ab. Die Herstellung kalksteinhaltiger Portlandkompositzemente durch Zumischung von getrennt gemahlenem, teils deutlich gröberem Kalksteinmehl verringert die Festigkeit des hingegen Zementes nicht so stark, wie es durch Verdünnung zu erwarten wäre (Abb. 2). Nach Scholten [Sch01]

können durch getrennte Aufmahlung optimierte Fraktionen erzeugt werden.

So führen zwei verschiedene Kalksteinfraktionen, die unterschiedlich stark aufgemahlen sind, auch bei höheren Kalksteinzusätzen immer noch zu einem Festigkeitszuwachs gegenüber der Verdünnungslinie.

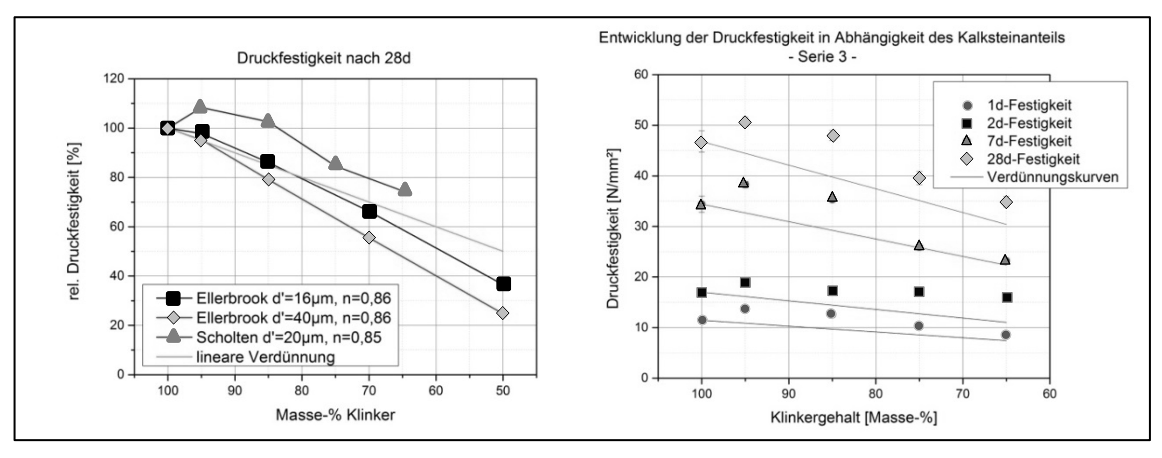


Abbildung 2 Vergleich der Untersuchungen von Ellerbrock [Ell01] und Scholten [Sch01]

Insgesamt ist damit auch die Beimischung von Kalkstein in ökologischer und ökonomischer Hinsicht positiv zu bewerten [Sch01].

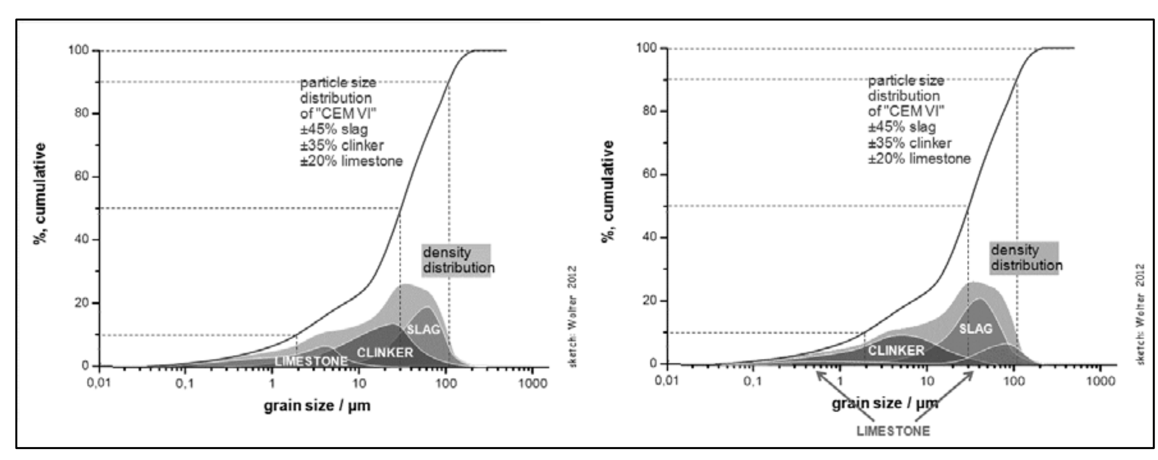


Abbildung 3 Prinzipbild der pessimalen (links) und verbesserten (rechts) „inneren“ Kornverteilung von Kalkstein [Wol01] in CEM VI; noch vorteilhafter wäre die Aufteilung von Hüttensand in gleicher Weise wie Kalksteinmehl

Eine andere unveröffentlichte Studie (Abb. 4) demonstriert eindrücklich, wie weit die Normfestigkeit insbesondere von ternären Zementen (K-S-LL) bei an sich gleicher Zusammensetzung auseinanderklaffen kann. Einerseits wurde auf die Optimierung des Kalksteinmehls geachtet, andererseits aber auch auf die richtige Vermahlung des Hüttensands, um höchstmögliche Festigkeiten zu erreichen. Eine exakte Vermahlung des Hüttensands, (in diesem Falle getrennt), verbessert in Verbindung mit optimierten Kalksteinfraktionen die Festigkeit von knapp über 30 MPa auf einen Wert von über 50 MPa.

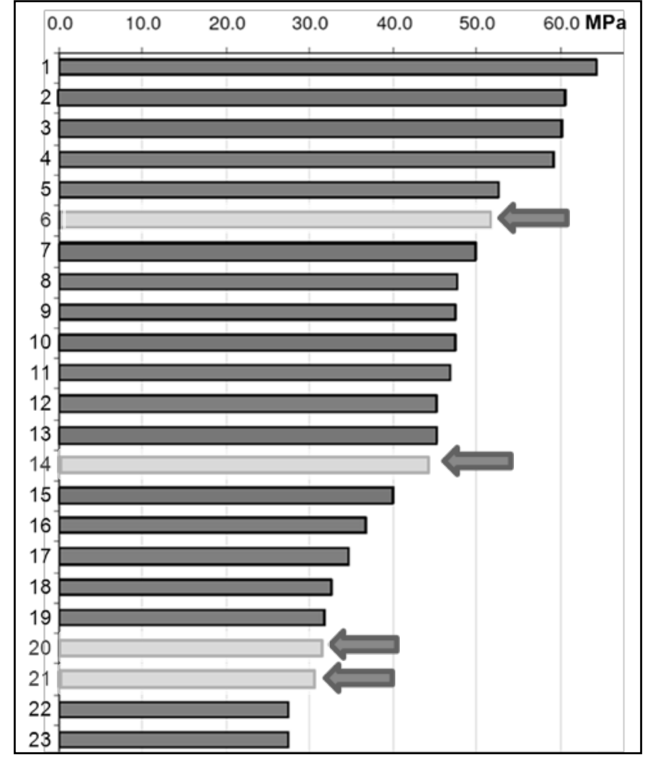


Abbildung 4 28-d-Druckfestigkeit (Zusammensetzung 6-14-20-21 nahezu gleich)

Da für die Herstellung von Klinker jedes Zementwerk über einen Kalksteinbruch verfügt, liegt es nahe, bei der Herstellung von (Portland-)Kompositzementen auch Kalksteinmehl (KSM) als Klinkersubstitut einzusetzen. Auch International (Kanada) werden KSM-Gehalte bis 15 % zur CO_2-Reduktion als „State of the Art“ angesehen und umgesetzt [Ten01]. Neben CEM II/(A-B)-LL (KSM Anteil: 6 – 35 Gew.-%)– Zementen werden verstärkt CEM II/(A-B)-M-Zemente produziert [Zah01], die zusammengenommen

einen Marktanteil von 29 % haben (2013). Hinzu kommen zukünftig noch CEM II/C- und CEM VI-Zementklassen mit noch höheren Klinkersubstitutionsraten. Gerade bei CEM VI-Zementen sind hohe Substitutionsraten mit Hüttensand (31-59 %) und Kalksteinanteil bis 20 % zugelassen. Bekannt ist, dass auch Zemente mit Hüttensand und/oder Flugasche, die sehr hohe Substitutionsraten aufweisen (> 65 %), hohe Festigkeiten und zudem gute Dauerhaftigkeitswerte erreichen können [Ben01], [Fel01], [Zou]. Bislang sind diese Zemente nicht in der Norm vertreten, werden aber beispielsweise in Kanada schon seit längerem erfolgreich angewandt [Bou01].

2. Auflösen eines quarternären Zementes (K-S-LL-V)

Zur Trennung eines quarternären Kompositzementes wurde der in Abbildung 5 dargestellte Trennungsgang entwickelt, basierend z.T. auf [DIN EN 196-4] und [DIN EN 1744-1].

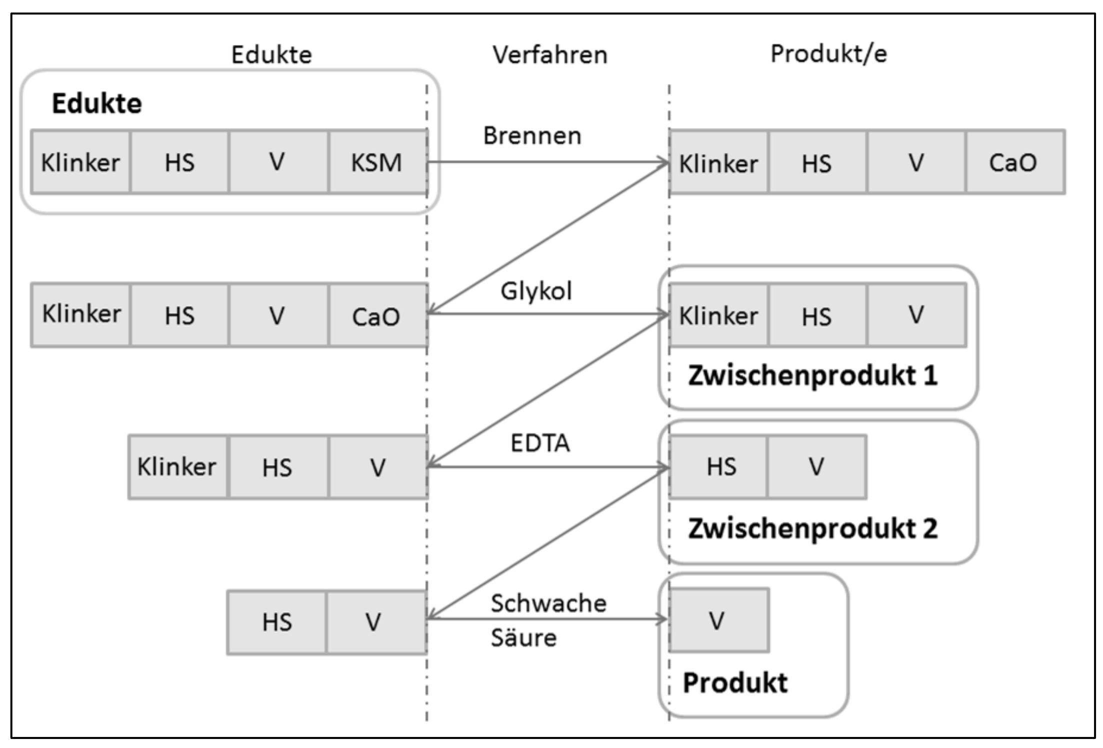


Abbildung 5 Trennungsgang eines quarternären Zementes

Die Verwendung eines Vakuumofens zum Brennen im ersten Schritt ist unerlässlich, da das Calcinieren des kalkstein- und hüttensandhaltigen Zementes bei Temperaturen oberhalb von 700 °C zu einer deutlichen Erweichungs- und Verklebungsreaktion des Hüttensands führen würde. Während die Erweichung von Hüttensand in der Literatur [Sch02] oberhalb von 800 °C beobachtet wurde, zeigten Experimente von [Uns01], dass erste Erweichungsreaktionen des Hüttensandes bereits bei Temperaturen ab 700 °C auftreten können, was sich in einer gelblichen Verfärbung des vormalig transparenten Hüttensandglases zeigte. Bei Brennbedingungen von 600 °C und $2 \cdot 10^{2}$ mbar konnte ein maximaler Umsatz an Calciumcarbonat von nahezu 100 % erreicht werden.

Im anschließenden nasschemischen Trennungsgang wurde zunächst der Branntkalk mittels warmem Glykol entfernt (5 g Zement, 150 mL Glykol @ 70°C) und anschließend gefiltert, mit Ethanol gewaschen und getrocknet. Das Produkt dieses ersten Schrittes wurde per Lasergranulometrie bestimmt, um die Unterschiede zur Ausgangsmischung zu untersuchen. Hierzu normiert man das Maximum des Zwischenproduktes auf den entsprechenden Wert (gleicher µm-Wert) und bildet den Quotienten (kleinerer Vol-% Wert / größerer Vol-% Wert) Jeder Wert des Zwischenproduktes wird mit diesem Quotienten multipliziert und von der Eduktkurve abgezogen. Es bleibt nur die entfernte Fraktion zurück. Um die so ermittelte Kornverteilung auf ihr korrektes differentielles Volumen anzuheben, wird mit dem Kehrwert des oben bestimmten Quotienten jeder erhaltene Punkt multipliziert.

Der Vergleich mit den eingesetzten Ausgangsverteilungen (s. Abb. 6) zeigt, dass die durch das kombinierte thermische und nasschemische Separierungsverfahren erzielten Komponentenverteilungen sehr gut mit den Erwartungen übereinstimmen.

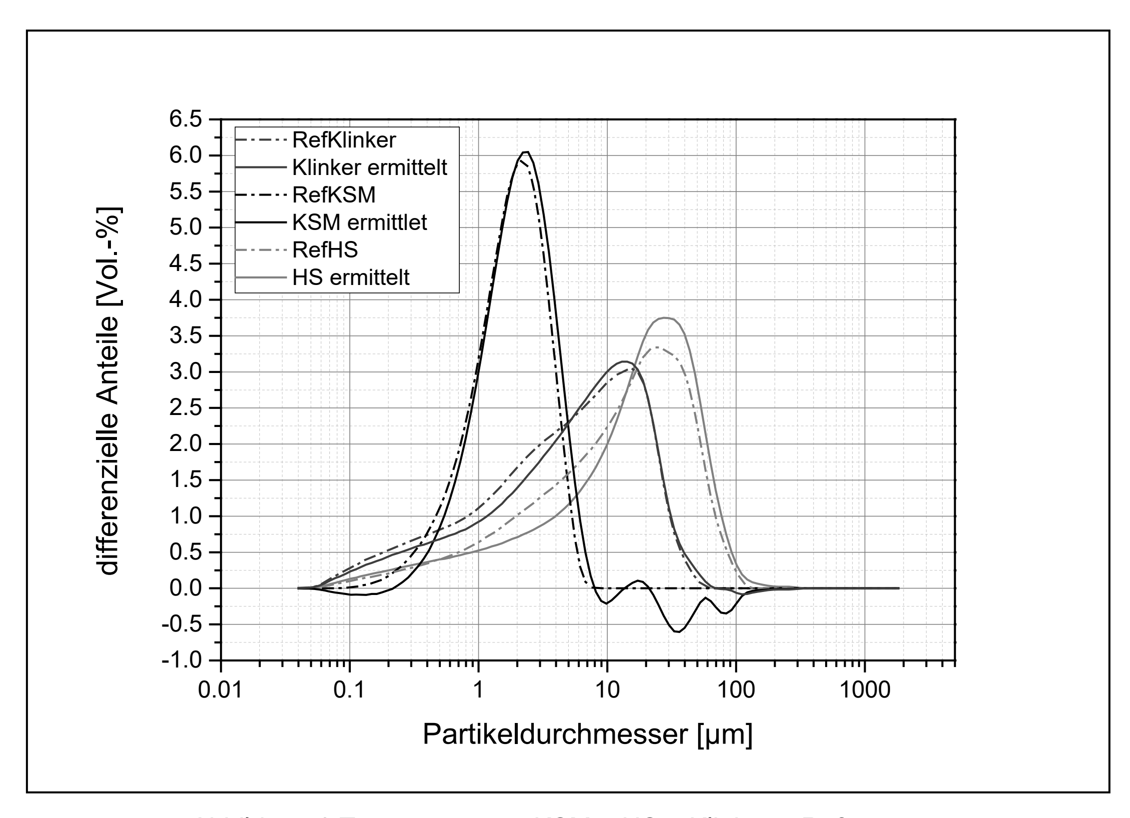


Abbildung 6 Trennungsgang KSM + HS + Klinker + Referenzen

Zur besseren Übersicht wurde die Flugasche in einem Extra-Diagramm (Abb. 7) mit den Referenzen von Klinker und Hüttensand dargestellt. Auch hier ist eine gute Übereinstimmung mit der Ausgangssubstanz zu erkennen. Dennoch sind kleinere Fehler und Abweichungen zu verzeichnen. So wird mit dem Branntkalk auch der Freikalk des Klinkers gelöst (ca. 1%) und mit dem Lösungsschritt des Klinkers mittels EDTA die leichtlöslichen Bestandteile von Hüttensand und Flugasche (je ca. 1,5 - 2,5%). Insgesamt unlösliche Rückstände (Quarz und Aluminiumoxid) die größer 1 µm sind (geschätzt 0,25 – 0,5 %) verbleiben und werden dem Produkt

zugerechnet. Auch mergeliges Kalksteinmehl bringt einen unlöslichen Rest mit sich. Ist der Mergelanteil bekannt, so kann dieser mit abgezogen werden, unter der Annahme, dass er sich in der gleichen Kornfraktion aufhält wie das Kalksteinmehl.

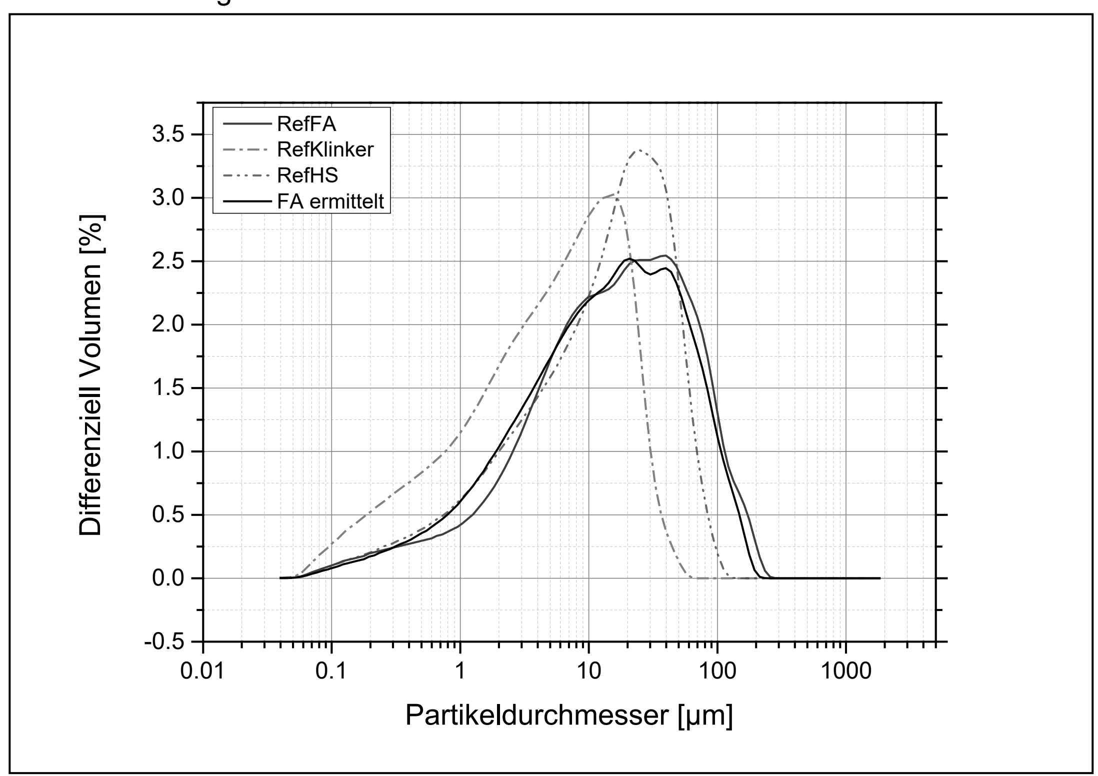


Abbildung 7 Trennungsgang Produkt Flugasche im Vergleich zur Referenz

Der Sulfatträger wurde an dieser Stelle bislang noch nicht besonders betrachtet. Bisherige Untersuchungen zeigen jedoch, dass der Sulfatträger bei gemeinsamer Vermahlung so fein verteilt wird, dass er im relevanten Bereich der Kornverteilung (> 1 µm) nicht mehr relevant ist. Zudem zeigte sich der Sulfatträger in Glykol nach dem Brennen bei 600°C (Anhydrit) im ersten Schritt des Trennungsgangs als stabil, während er sich, wie gewünscht, in der EDTA-Lösung zusammen mit dem Klinker auflöste.

3. Zusammenfassung

Die durch die Einzelkornverteilungen der Hauptbestandteile bestimmte innere Kornverteilung von Multikompositzementen stellt ein qualitätsrelevantes Kriterium für die Verarbeitbarkeit, Festigkeitsentwicklung und Dauerhaftigkeit zementgebundener Mörtel und Betone [VDZ01] dar.

Besonders für die Herstellung zukünftig stark am Zementmarkt vertretener, hochsubstituierter Multikompositzemente fehlt zum gegenwärtigen Zeitpunkt eine Methode, mit deren Hilfe der Einfluss der inneren Kornverteilung auf das Festigkeitspotential dieser Zemente im Rahmen der Qualitätsüberwachung beurteilt werden kann. Das von der Zementindustrie bisher verwendete Verfahren zur

Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach Blaine, das im Falle von Portlandzementen eine gute Korrelation mit der Festigkeitsentwicklung zeigt, kann erfahrungsgemäß nur bedingt auf Zemente mit vermindertem Klinkerfaktor und hoher Festigkeitsklasse übertragen werden.

Durch die nasschemischen Separierung zur Bestimmung der inneren Kornverteilung von Zementen in das Qualitätsmanagement von Zementen, ggf. auch die europäische Normung (DIN EN 196), ergeben sich für die Zementindustrie zwei wesentliche Vorteile. Einerseits kann durch dieses innovative Verfahren das Festigkeitspotential von Zementen im Bereich F&E bzw. während der Produktion bewertet und verglichen werden, zum anderen gewänne die Zementindustrie ein neues Werkzeug zur Bewertung des (Früh-)Festigkeitspotentials ihrer Zemente, was insbesondere bei Zementen mit hohem Klinkersubstitutionsgrad einen begehrten Beitrag zur Sicherung der Produktqualität in Hinblick auf Festigkeit und Dauerhaftigkeit darstellen würde.
Bislang ist der nasschemische Trennungsgang für Zemente mit den Bestandteilen K-S-V-LL anwendbar. Die Ergebnisse sollen zukünftig dahingehend verbessert werden auch alle anderen Hauptbestandteile abtrennen zu können und zudem die Trenngenauigkeit weiter zu erhöhen.

Literatur

[Ben01] D. P. Bentz et al., *Optimization of Particle Sizes in High Volume Fly Ash Blended Cements*, **2011**, National Institute of Standards and Technology, NISTIR 7763

[Bou01] N. Bouzoubaâ, S. Foo, Use of Fly Ash and Slag in Concrete: A best Practice guide, 2005, Materials and Technologie Laboratory, MTL 2004-16 (TR-R)

[DIN EN 196-4] Deutsches Institut für Normung e.v., *DIN-Fachbericht CEN/TR 196-4,Prüfverfahren für Zement - Teil 4: Quantitative Bestimmung der Bestandteile; Deutsche Fassung CEN/TR 196-4:2007*, 2**007**, Beuth Verlag GmbH

[DIN EN 197-1] Deutsches Institut für Normung e. V., *EN 197-1: Zement - Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement*, **2014**, Beuth Verlag GmbH

[DIN 66127] Deutsches Institut für Normung e. V., *DIN 66127: Bestimmung der spezifischen Oberfläche pulverförmiger Stoffe mit Durchströmverfahren – Verfahren und Gerät nach Blaine*, **1977**, Beuth Verlag GmbH

[DIN EN 1744-1] Deutschen Institut für Normung e.v., *Prüfverfahren für chemische Eigenschaften von Gesteinskörnung-Teil 1: Chemische Analyse*, **2009**, Beuth Verlag GmbH

[Ehr01] A. Ehrenberg, Zur Optimierung der Korngrößenverteilung von hüttensandhaltigen Zementen, 2001, Dissertation, Schriftenreihe der Forschungsgemeinschaft Eisenhüttenschlacken, Duisburg, ISSN 0948-4787

[Ell01] H.-G. Ellerbrock, S.Sprung, K. Kuhlmann, *Einfluss von Zumahlstoffen auf die Eigenschaften von Zement* , **1985**, ZKG International

[Fel01] V. Feldrappe, A. Ehrenberg, CEM X Zemente – Optimierte Zemente mit Hüttensand, Steinkohlenflugasche und Klinker, 2012, Report des FEHS, ISSN 0948-4795

[Kit01] Karlsruher Institut für Technologie, *Nachhaltiger Beton – Werkstoff, Konstruktion und Nutzung*, **2012**, Symposium, KIT Scientific Publishing

[Loc01] F. W. Locher, *Zement, Grundlagen der Herstellung und Verwendung*, **2000**, 1. Aufl., Verlag Bau+Technik

[Mat01] T. Matschei, F. P. Glasser, *Zum Einfluss von Kalkstein auf die Zementhydratation*, **2006**, Vol 59, S. 78-86 , ZKG International,

[Res01] T. Reschke, E. Siebel, G. Thielen, *Einfluß der Granulometrie und von Zementen und Zusatzstoffen auf die Festigkeits- und Gefügeentwicklung von Mörtel und Beton*, **2000**, Beton, Ausgabe 1, S. 47

[Sch01] T. Scholten, *Granulometrische Untersuchungen kalksteinhaltiger Kompositzementsysteme*, **2012**, Bachelorarbeit

[Sch02] C. Schneider, *Zur Konstitution von Hüttensand, seiner quantitativen Bestimmung und seinem Festigkeitsbeitrag im Zement*, **2007**, Dissertation

[Ten01] P. D. Tennis, M. D. A. Thomas, W. J. Weiss, State-of-the-Art Report on Use of Limestone in Cements at Levels of up to 15%, 2011, PCA R&D SN3148

[Uns01] J. Unseld, *Untersuchung der inneren Kornverteilung von binären und ternären Kompositzementen*, **2014**, Masterarbeit

[VDZ01] VDZ, *CEM II- und CEM III/A- Zemente im Betonbau*, **2008**, Verlag Bau+Technik GmbH

[VDZ03] VDZ, *Verminderung der CO_2-Emissionen – Beitrag der deutschen Zementindustrie*, **2013**, Monitoring Abschlussbericht 1990 – 2012

[Zah01] VDZ, Zahlen und Daten, 2013, Verlag Bau + Technik

[Zou01] J. Zhu, Q. Zhong, G. Chen, D. Li, *Effect of particlesize of blast furnace slag on properties of portland cement*, **2012**, Procedia Engineering 27 (2012) 231 – 236

Ansprechpartner / Autors

M. Sc. Johannes Unseld johannes.unseld@tu-clausthal.de
Prof. Dr. rer. nat. Albrecht Wolter a.wolter@ tu-clausthal.de

Technische Universität Clausthal
Institut für Nichtmetallische Werkstoffe
Zehntner Str. 2A

38678 Clausthal-Zellerfeld

Sagdiev, R.; Shelikov, N.; Rakhimov, R.

Composite romantsement

1.Introduction

Since carbonate raw materials containing large amount of MgO are not used to produce hydraulic binders it is worth producing romancement. Thanks to low calcinations temperature of romancement, MgO will be active. To improve technical characteristics and enlarge the field of romancement's production it is necessary to optimize the conditions of calcinations of raw material and the following modification of the binder by using individual and complex chemical and mineral additives. The optimization of the condition of the calcinations makes it possible to increase the amount of hydraulic active minerals and neutralization of the negative influence of MgO, and the introduction of chemical and mineral additions improves the strengthening as well as other technical characteristics.
The use of hydraulic binders from local magnesia carbonate and clay raw material will help not only to lower for the purpose of construction the cost of building sites at the expense of low expenditures for transportation of construction materials but also makes it possible to use local raw material for complex purposes.

2. Experimental procedures.
2.1 Raw Materials

Dolomite, Matyushensky field in Tatarstan and clay, Koshyakovsky field (table 1 and 2) were chosen to produce romancement as a result of the analyses of the deposits and the structure of the local material
To modify romancement some organic and active mineral additives were chosen. For speedy hardening calcium formiate was chosen. To provide plasticizing effect superplasticizer of “Melflux” policarboxylates group was chosen. Three superplasticizers, namely, Melment F10, C-3 and Pantarhit PC 160 PLV were used to achieve comparative characteristics.

Tab. 1:
Chemical composition of dolomites, Matyushensky field

Quantity, %								
MgO	CaO	SO_3	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CO_2	п.п.п.
20,48	29,38	0,06	3,25	0,84	0,2	0,16	43,52	45,25

Tab. 2:
Chemical composition of clay, Koshyakovsky field

Quantity, %								
MgO	CaO	SO_3	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	K_2O	п.п.п.
1,91	1,65	0,06	68,47	13,17	5,76	0,41	1,67	5,51

Six types of natural and by products with specific surface area of 250-700 m^2/kg as active mineral additives were used. Among them are natural raw material such as zeolite containing rocks (ZCR), diatomite; by products – microsilica, metacaolinit, metallurgical slug, ceramic dust.

2.2 Calculation of the structure of the raw mix

Calculation of the structure of the raw mix is carried out by the method developed to calculate the structure of cement.
Taking into consideration that the raw material in producing the romancement is not calcinated till clinkering and solid-phase reactions between silica and calcium oxide bring to the formation of low-basic silicate (mostly 2CaO SiO_2), coefficient of saturation is:

$$KS = \frac{CaO - (1{,}65Al_2O_3 + 0{,}35Fe_2O_3 + 0{,}7SO_3)}{1{,}86SiO_2} \quad (1)$$

For two component raw material blend the relation between materials was calculated basing on the chemical structure of these materials using the formula:

$$X = \frac{1{,}86 \cdot S_2 \cdot KS + 1{,}65 \cdot A_2 + 0{,}35 \cdot F_2 - C_2}{C_1 - 1{,}86 \cdot S_1 \cdot KS - 1{,}65 \cdot A_1 - 0{,}35 \cdot F_1} \quad (2)$$

where, X – quantity of mass portion of carbonate raw material to one mass portion of clay; CaO -C; SiO_2 -S; Al_2O_3 - A; Fe_2O_3 - F.

3. Results and Discussion

3.1 The influence of the temperature and the duration of calcinations on the quality of the binder. Method of planning the experiment.

Determining of optimal parameters of calcinations to produce romancement was carried out with the following mixtures (Table 3).
The structures are designed on CS (coefficient of saturation) and represent a torment with a specific surface Ss = 250 m^2/kg.
On optimizing the parameters of calcinations the method of mathematical planning of experiment was used.
X_1 - coefficient of saturation, CS; X_2 - temperature of calcinations, ^{0}C; X_3 - duration of calcinations, hour are used as the variable coefficients.

Tab. 3:
Structures to obtain low-calsinating hydraulic binders

№ structure	CS	Proportion, dolomite:clay	Quantity, %		Hydraulic module
			carbonate raw material (dolomite)	clay	
1	0,70	2,5	71,6	28,4	1,30
2	0,80	2,8	73,9	26,1	1,42
3	0,90	3,1	75,9	24,1	1,54
4	1,0	3,6	78,2	21,8	1,70
5	1,3	4,6	82,2	17,8	2,03
6	1,5	5,8	85,3	14,7	2,38
7	1,7	6,4	86,6	13,4	2,55

The limit of strength when binders' compression is 28 day, MPa is taken as the parameter of optimization У (response function).
As the result of the experiment and mathematical processing the equations of regression for romancement (3) were obtained. The equations are shown as the polynomial of the second degree:

$$Y = –504{,}47\ B_0 + 409{,}46B_1X_1 + 0{,}742B_2X_2 + 0{,}178B_3X_3 -0{,}018\ B_{12}X_1X_2$$

$$+0{,}01\ B_{13}X_1X_3 - 240.98\ B_{11}X_1^2 - 0{,}0004B_{22}X_2^2 - 0{,}0003\ B_{33}X_3^2 \qquad (3)$$

In fig.1 one of the main graphic pictures of the results of the experiments and calculations is shown as two-parameter relation of strength of binders to the temperature of calcinations and the structure of the mixture characterized by a coefficient of saturation, CS.

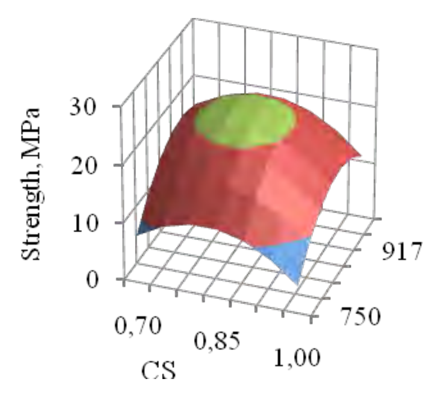


Fig.1: Relation of the strength of romancement to the temperature and coefficient of saturation. Duration of calcinations is 240 min.

The relation of the strength of romancement is shown as a convex surface with a biaxial inflection in the field of temperatures 850-950^{0}C and CS = 0,8; the point of a maximum of strength with value 22 MPa has coordinates with temperature 900^{0}C, CS = 0,82.

3.2 Modification of romancement

As a result of the research the romancement with the following characteristics was obtained, Table 4. the binder received was used in further research.

Tab. 4:
Technical characteristics of romancement.

№	Parameters	Size of parameters
1.	Strength, MPa	20
2.	Dispersity, %	15
3.	Standart consistency, %	49-54
4.	Initial setting time, min.	45
5.	final setting time, min.	419
6.	Storage age, day.	45
7.	Soundness	satisfactory
8.	Coefficient of water-resistance	0,9

3.2.1 The influence of hardening accelerator on the speed of hardening of romancement

The acceleration of binders' hardening with application of calcium formiate is mainly a result of calcium formiate changing the solubility of silicate part of romancement and forms double and basic salts with a product of its hydration $Ca(OH)_2$. The decrease in

concentration of alkali promotes the hydration of new portions hydraulically active minerals and the process repeats.

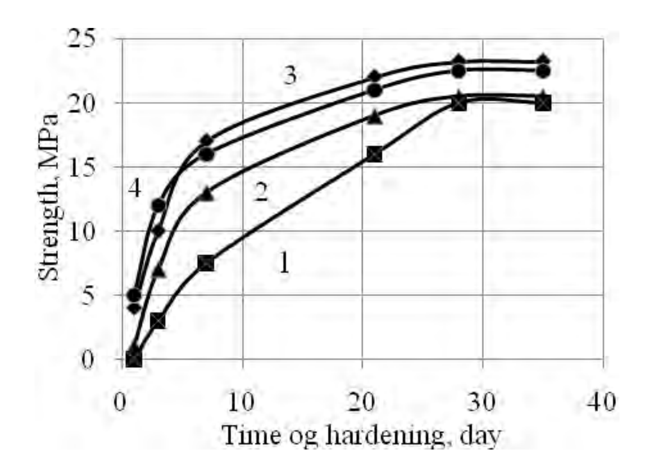


Fig. 2: Influence of the hardening accelerator, calcium formiate, on the speed of strength growth for romancement:
1 (■) – without additive; 2 (▲) – 1% additive; 3 (♦) – 3% additive; 4 (●) - 5% additive;

By character of a curve of strength growth (fig. 2) greatest growth rates of strength are observed in initial period. During the first 3 day 43 % from standard strength of romancement is achieved and for optimum process of setting and hardening 3 % calcium formiate for 100 % romancement is necessary.

3.2.2. The influence of plasticizer on the strength of romancement

The efficiency of superplasticizers depends on the structure, availability and the kind of functionally active groups, their arrangement in molecules, length and shape of circuits, molecular mass.
The Influence of plastificizers on strengthening characteristics of romancement is shown in a histogram in fig. 3. The greatest effect is obtained for plasticizer Melflux 2641 (strength 25 MPa, increase of strength 25 %)

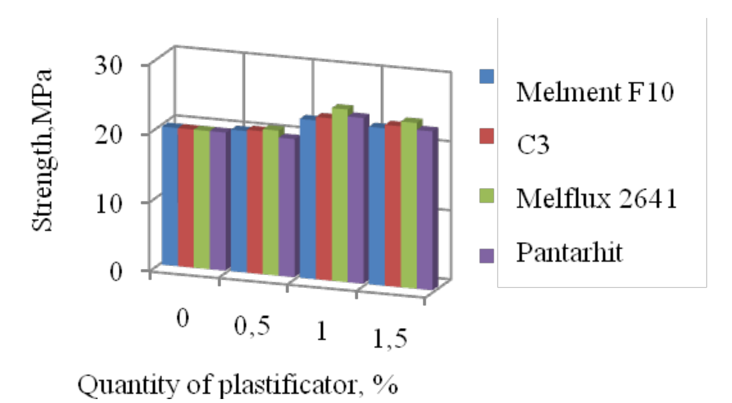


Fig. 3: Dependence of the strength of romancement on the type of plasticiziing additive

3.2.3 The influence of mineral additives on romancement

The influence of 6 types of the mineral components (Zeolite, slag, ceramic dust, microsilica, metacaolinite and diatomite) on properties of romancement is determined.

All mineral components in certain quantitative limits promote increase of strength. The maximum strength is shown by the binder with ceolit additive of 15-16 %, value of strength - 29,36 MPa, that makes the strength of romancement increase up to 50%. The efficiency of zeolite is explained by the increase of a degree of hydration of minerals, and also the increase of volume of hydraulic new formations, at the expense of chemical interaction of aluminium silica phases of zeolite with $Ca(OH)_2$.
High strength parameters are also achieved by adding of 10% microsilica. The strength of romancement thus is 29,6 MPa.

3.2.4 Selection of the structure of the complex additive

The optimum structure of complex additive to obtain the modified romancement is determined as a result of the research where hardening accelerator is calcium formiate; plasticizer is Melflux; mineral additive is zeolite;
Complex attiditive content test was carried out on the binder shown in Table4. In research the method of mathematical planning was used.
The following parameters are taken as variable factors:
X1 – amount of additive to plasticizer, %
X2 - amount of additive to hardening accelerator, %
X3 – amount of mineral additive, %
Ultimate comprehensive strength of binders at the age of 28 days, MPa is taken as optimizing parameter Y (response function)
The test and mathematical analysis of the results made it possible to derive the regression equation for romancement (4). The equations are presented as a second degree polynomial.

$$Y = -26{,}578\, B_0 + 32{,}017 B_1X_1 + 7{,}777\, B_2X_2 + 4{,}145\, B_3X_3 - 0{,}119\, B_{12}X_1X_2 - 0{,}238 B_{13}X_1X_3 - 0{,}155\, B_{23}X_2X_3 - 12{,}133\, B_{11}X_1^2 - 0{,}716\, B_{22}X_2^2 - 0{,}115\, B_{33}X_3^2 \quad (4)$$

Figure 4 presents elements of response surface (strength) of romancement.

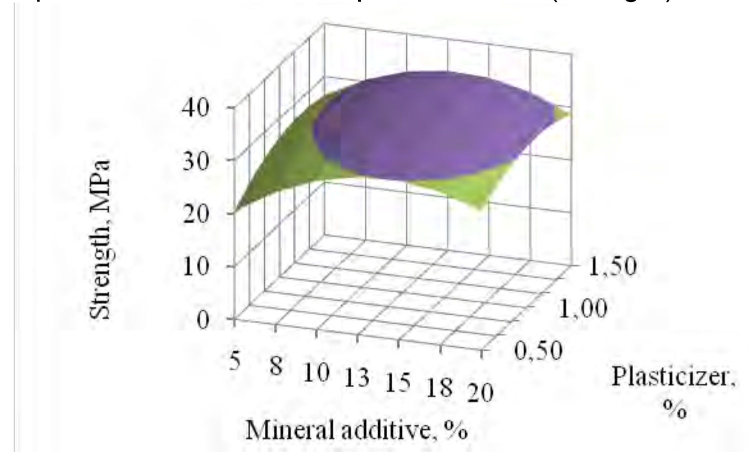


Fig. 4: Dependence of strength of romancement on the degree of filling and amount of plasticizer. Hardening accelerator is 5%.

The highest strength of romancement up to 35,4 MPa was reached on introducing 13% ceolit, 1,17% plasticizer and 5% hardening accelerator. Since in regression equation (4) all significant factors are positive thus other combinations of additives that raise the strength are possible. Fig. 5 presents thermograms with two types of cement stones during the hydration of romancement: a) – without additives, b) modified by complex additive of optimal composition. Thermogram shows endothermic effects and mass

loss curve. Endothermic effect at t 412,5^{0}C corresponds to decomposition of hydrosilicates of $2CaO\ SiO_2\ H_2O$ types at t=453^{0}C to decomposition of $Mg(OH)_2$, at t=735 – 750^{0}C corresponds to decomposition of hydrosilicates of $2CaO{\cdot}3SiO_2{\cdot}2H_2O$
A conclusion is made after thermograms has been compared that modified romancement is hydrated, in larger amount that is proven by large quantity of endothermic effects for all phases (by 14% on phase $2CaO{\cdot}SiO_2{\cdot}H_2O$ and by 31% on phase $2CaO{\cdot}3SiO_2{\cdot}2H_2O$). It proves that complex additive intensifies the processes of hydration and hardening of hydraulically active romancement. A mass loss curve shows the increased amount of hydraulic new formations on strengthening of composite romancement.

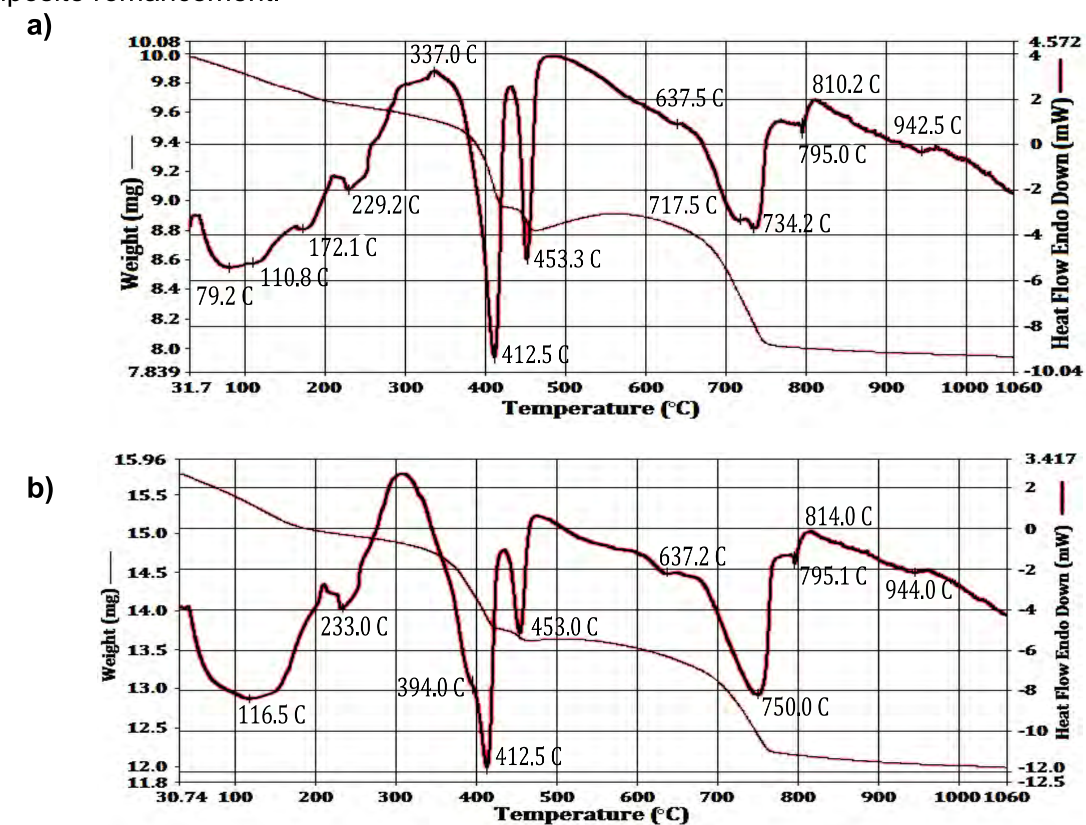


Fig. 5: Thermograms of romancement: a) without additives, b) with modified complex additive of optimal composition.

Conclusions

1. Major mechanisms of the influence of calcinations parameters on the characteristics of hydraulic lime and romancement are determined. Optimal parameters that provide the production of binders with maximum strength of t=850-950°C, isothermic exposure 240-300 min are determined.
2. The influence of hardening accelerator – calcium formiate on cement characteristics is determined. It brings to:
- strength rise up to 16 %;
- decrease of water requirements form 50 to 39;
- acceleration of hardening in the initial period;
3. The influence of plasticizers on binders characteristics is determined. Four types of plasticizers have been studied. Plasticizers provide the decrease of water

requirements, rise of resistance and strength by 25%. The most efficient to binders is plasticizer Pantarhit pc 160 PLV;
4. The influence of 6 types of mineral additives on romancement characteristics is determined. All mineral additives at certain qualitative limits provide strength is determined. maximal strength demonstrates binder with additive 15%-16% zeolite.

References

[1] Shokh K. Building mineral cement substances. Tr. from German. Part 1.-M.: Gosstroiizdat, 1934.-303p.
[2] Mineral cement substances/ VoljenskiyA.V., Burov Yu.S., Kolokolnikov V.S.- M.: Stroiizdat, 1979.-476p.
[3] N.S.Shelikhov, R. Z. Rakhimov, 2006. Complex use of carbonate raw material for manufacture of building materials. *Building materials*, 9, 40-42.
[4] RR Sagdiev NS Shelikhov, 2012. Without klinker hydraulic binders based on carbonate-clay raw materials with a high content of magnesium carbonate. *Proceedings of the Kazan State University of Architecture and Construction*, 20, 194-200.
[5] RR Sagdiev, NS Shelikhov, 2012. Optimization technology without klinker hydraulic binders based on carbonate-clay raw materials. *Collection of scientific papers "Institute of Civil Engineering and Architecture MGSU*", *4*, 62-66.
[6] NS Shelikhov, RR Sagdiev, RZ Rakhimov, OV Stoyanov, 2013. Romantsement low-temperature roasting. *Bulletin of Kazan Technological University*, 19, 62-66.

Autors::
Assistant Sagdiev Ruslan ruslan-kgasu@yandex.ru
Kazan State University of
Architecture and Engineering
420043, Kazan, Russian Federation

Vaičiukynienė, D., Kantautas, A., Vaickelionis, G., Vaičiukynas, V.

Effects of the Modified Calcareous Sapropel on Portland Cement Hydration

1. Introduction

Various minerals are often incorporated in Portland cement composition including limestone, zeolites [1 – 6], additives improving the characteristics of the resulting product manufacturing composite building materials.

Many scientists investigated the effect of 5% limestone addition on various properties of cement [1]. Blending of Portland cement with limestone was found to influence the hydrate assemblage of the hydrated cement. [5].

The influence of limestone as fine filler, providing additional surfaces for the nucleation and growth of hydration products, and its relatively slow reaction with the hydrating cement to form a monocarboaluminate (AFmc) phase, similar to the AFm phase. Because a 20% limestone substitution substantially modifies the effective water-to-cement ratio of the blended mixtures, with significant acceleration observed for lower (e.g., 0.35) *w*/*s*, while no discernible acceleration is observed for pastes with *w*/*s* = 0.435 [6].

Carboaluminates are hydration products of limestone-blended cements and they compete with monosulfoaluminate stability and ettringite transformation. Results show the formation of monocarboaluminates in systems containing C_3A and $CaCO_3$ while the tricarboaluminate was not found. Calcium hydroxide intervenes in these systems to form a calcium hemicarboaluminate hydroxide. In limestone-blended cements, calcium monocarboaluminate is immediately detected after hydration begun and the transformation of monosulfoaluminate to monocarboaluminate occurs at 28 days while the conversion of ettringite to monosulfoaluminate is deferred [7].

Three Portland-composite cements containing limestone, natural pozzolana or fly ash were produced. The production of Portland-limestone cements seems to be very challenging, due to the satisfactory properties of the limestone cements as well as the low cost [8].

The optimum limestone filler content for different w/cm ratios can be obtained by using the gel–space ratio concept. The results have shown that concretes containing limestone filler cements present a small reduction of strength at 28 days improving the hydration of clinker particles in the system (*w/cm* = 0.30 and 0.34). The strength of concrete depends on the gel–space ratio, which takes into account all of the effects produced by limestone filler addition: the increase of the degree of hydration, the dilution, and the increase of the *effective w/c ratio* [9].

The subject of this work is the effect of calcium carbonate on the hydration products of C_3A, C_3S and cement. It is concluded that in pastes containing $CaCO_3$, either as a chemical reagent or as a limestone constituent, the ettringite's transformation to monosulfate is delayed, while calcium aluminate monocarbonate is preferably formed

instead of monosulfate even at early ages. In addition, the hydration of C_3S is accelerated and formation of some carbosilicate is observed [10].

A study aimed at understanding the accelerating mechanism of the addition of nano-$CaCO_3$ on the hydration of tricalcium silicate (C_3S) is presented in the paper [11]. The observation suggested that the seeding effect due to the addition of nano-$CaCO_3$ was responsible for the accelerating effect on the hydration of C_3S.

The aim of this work is to investigate the influence of modified sapropel-zeolite mix on the hydration and hardening processes of Portland cement.

2. Experimental program

2.1. Raw Materials

The commercial Portland cement CEM I 52.R (specific surface is 370 kg/m^2, paste of normal thickness is 27.3%, initial setting time is 130 min, final set is 215 min) of mineralogical composition C_3S = 50.7%; C_2S = 18.5%; C_4AF = 14.2%; C_3A = 9.7% was used in this study.

Sapropel used for our investigations were dried at 105–110 °C (until moisture about 6.87%) and ground in a porcelain ball mill to a specific surface area of 1000 ± 10 m^2/kg. The specific surface area of the substances was determined by the air flow method using device PSCH-4.

For zeolitzation of sapropel were used reagent materials: $Al(OH)_3$, NaOH, and amorphous SiO_2.

2.2. Experimental Process

For sapropel zeolitization taken $Na_2O : Al_2O_3 : SiO_2 : H_2O$ molar ratio was equal to 2 : 1 : 2: 10. This ratio is the most optimal to get the synthetic zeolite A, which is widely used [15, 16]. Proportion of sapropel and dry synthesis materials (NaOH, SiO_2, and $Al(OH)_3$) was equal 2. The suspension, from primary materials, was mixed and heated for three hours at 110 °C. The excess amount of sodium hydroxide in the obtained sapropel-zeolite mix was washed with water to neutral pH medium. The product was dried at 80 °C in 24 hours.

The X-ray powder diffraction data was collected by a DRON-6 X-ray diffractometer with Bragg-Brentano geometry using Ni-filtered Cu $K\alpha$ radiation and graphite monochromator, operating with the voltage of 30 kV and emission current of 20 mA. The step-scan covered the angular range of 2°-70° in steps of 2 = 0.02°.

Simultaneous thermal analysis (STA) (differential scanning calorimetry and thermogravimetry) was carried out on a Netzsch STA 409 PC Luxx instrument with ceramic sample handlers and crucibles of Pt-Rh. At a heating rate of 15°C·min-1, the temperature ranged from 30°C to 1000°C under the ambient atmosphere.

The structure of sapropel and modified spropel-zeolite samples was studied by scanning electron microscope. A high resolution scanning electron microscope FEI Quanta 200 FEG with a Schottky field emission *gun* (*FEG*) was used for the research. Chemical compositions of these materials were investigated by an energy-dispersive X-ray spectrometer (EDS) with silicon type drift droplet detector.

Samples were formed of pure ordinary Portland cement and Portland cement with 5%, 10%, 15% (by weight) replacement with modified sapropel-zeolite mix and with 5% (by weight) replacement with sapropel.

In the hardened cement paste samples the water to cement ratio (W/C) was stable (W/C = 0.40) in all test sample compositions. The formed test samples (2 × 2 × 2 cm sized cubes) were hardened for 28 days. The test procedure of hardened cement paste compressive strength was applied according to the EN 196-1. An automated and computerized *ToniTechnik 2020* press was used to evaluate the compression strength of hardened cement paste.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

According to the XRD analysis data (Fig.1, curve 2), calcite $CaCO_3$ dominated in sapropel sample. After his modification, i.e. zeolitization, in this mix dominate zeolite A and calcite, and small amount of zeolite X (Fig.1, curve 1).

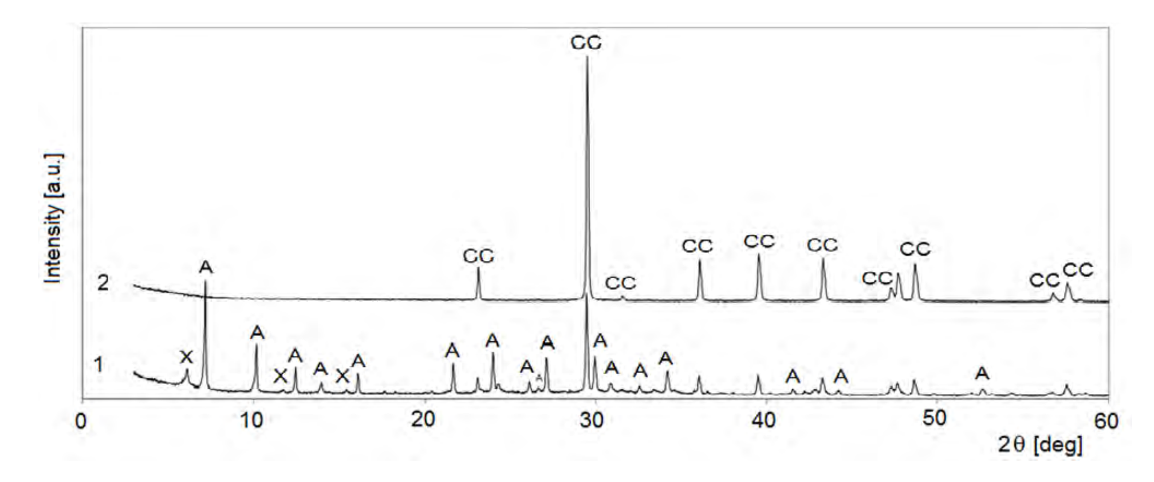


Fig.1: X-ray diffraction patterns of sapropel (2) and modified sapropel-zeolite mix (2). Notes: CC is calcite ($CaCO_3$), A is zeolite NaA (Na_{96} Al_{96} Si_{96} O_{384} $\cdot 216H_2$ O) and zeolite X (Ca-exchanged, $Ca_{40}(Al_{96}Si_{96}O_{384})$ is zeolite X.

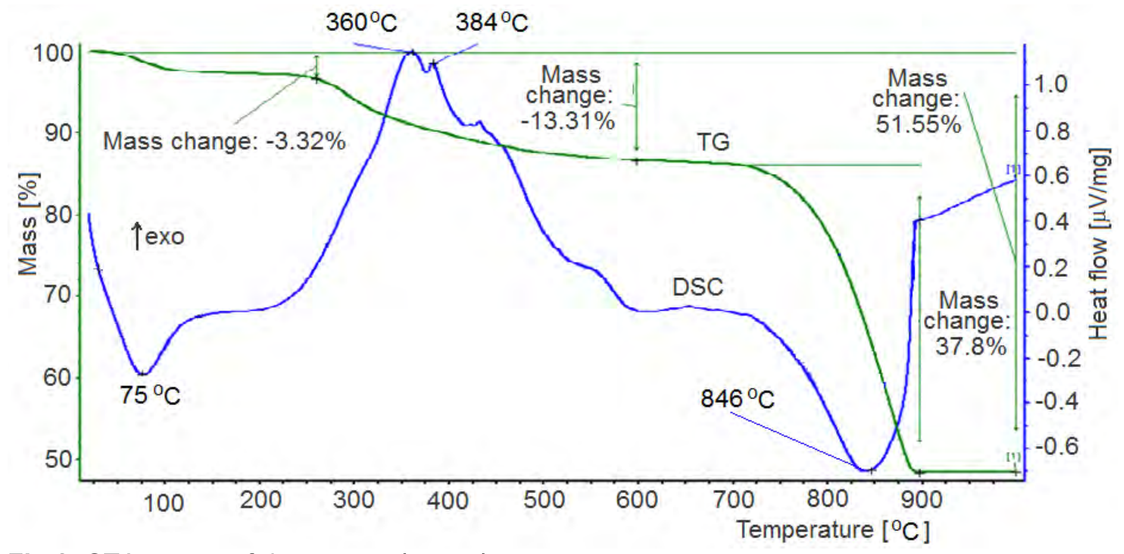


Fig.2: STA curves of dry sapropel sample

In the DSC curve of the sapropel sample (Fig.2), two significant endothermic effects at 75°C, and 846°C were found, which are attributed to the elimination of residue moisture, and de-composition of calcite, respectively, and two exothermic effects at 360°C, and 384°C, which are attributed to the burning of organic ingredient. Increasing temperature from 20 to 1000 °C total mass loss is 51.55%. According to TG curve data were calculate that sapropel is compound of 85.91% of $CaCO_3$, and 9.99% of organic substance.

The analysis of the initial and zeolitized sapropel microstructure showed that particles of indefinite shape dominate in the initial sapropel (Fig. 3 a) and cubic particles (Fig. 3 b) appropriate for zeolite A are found in zeolotized sapropel.

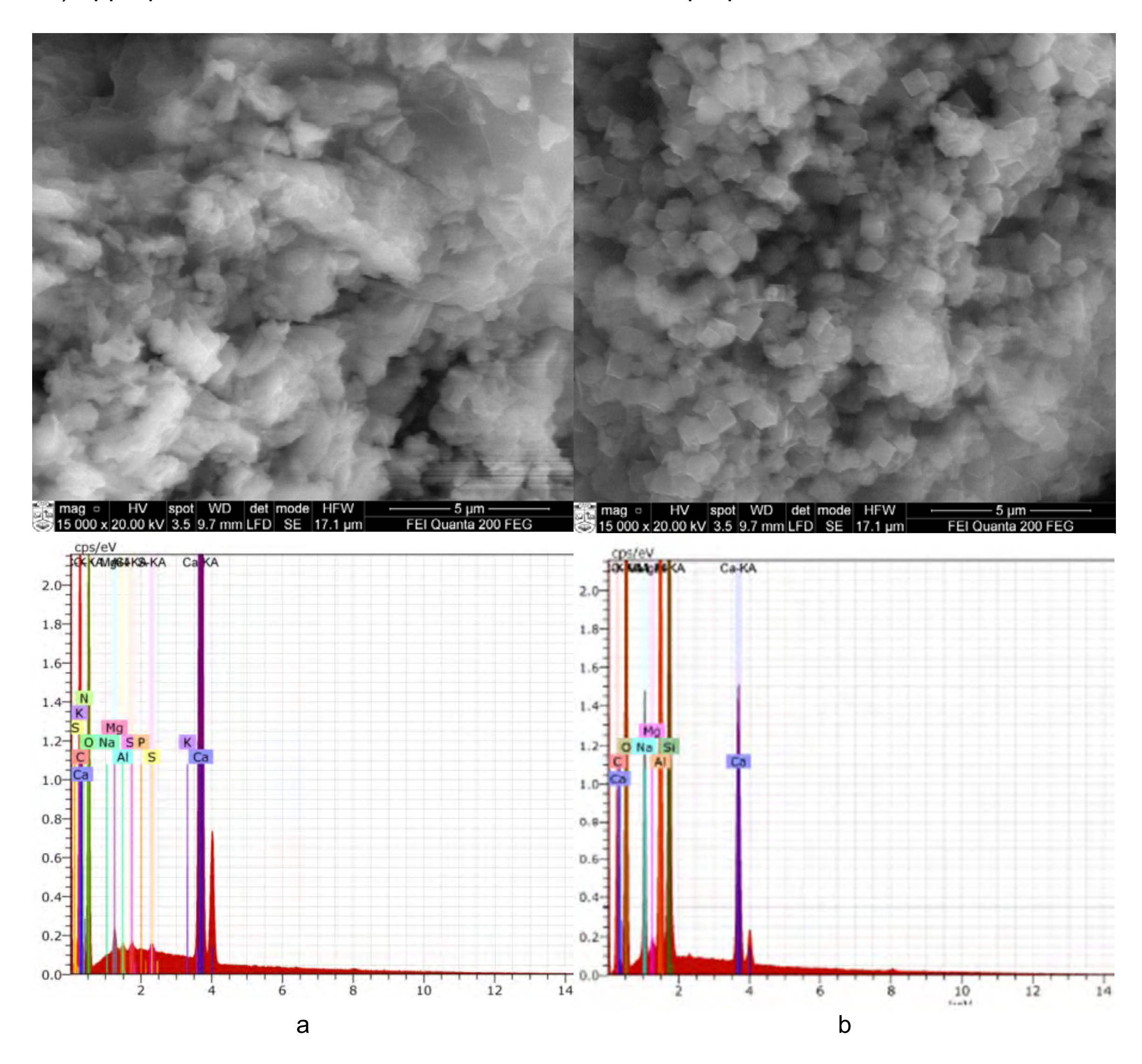


Fig.3: SEM images and EDS analyses of sapropel (a) and modified sapropel-zeolite (b)

EDS data analysis of those sapropels show that calcium and carbon makes their considerable part. Small aluminum, sulfur, phosphorus, potassium and nitrogen amounts were recorded there also. Calcium and carbon amounts in zeolitized sapropel were lower, but silicon, aluminum and sodium amounts were higher there.

The Portland cement hydration reactions depend on many factors, including nature and quantity of the cement supplementary materials or additives. The sample where 5% of Portland cement was replaced by modified sapropel, reached the highest hydration peak (maximum) 51.3 °C temperature (Fig. 4). The control and sample with sapropel hydration peak (maximum) temperature was equal to 47.6 °C. The sample modified with sapropel, in comparison with a control sample has reached hydration peak quicker for 28 minutes (Fig. 4). The sample with sapropel reached hydration peak (maximum) 65 minutes later than the control sample. Thus, the modified sapropel accelerates the hydration of Portland cement, and sapropel vice versa; it slows down hydration. It is likely that the hydration deceleration takes place because of organic material (cellulose) in sapropel.

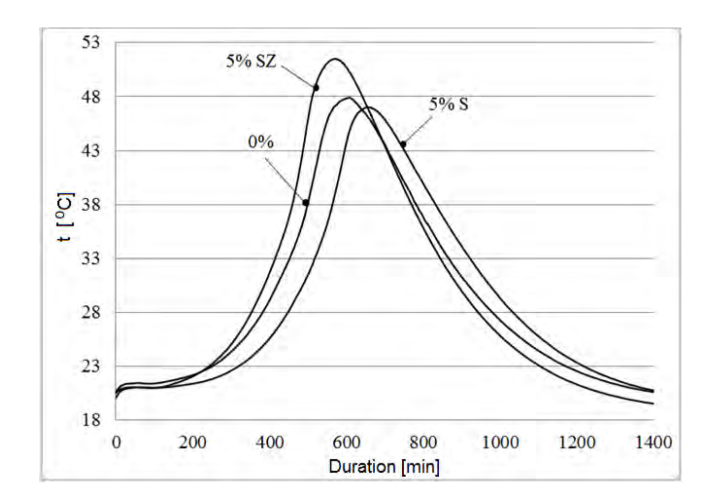


Fig.4: Zeolitized sapropel influence on cement paste hydration of Portland cement are changed by zeolitized sapropel (ZS) and sapropel (S) and compared to the sample without sapropel

Carbonate compounds in sapropel-zeolite mix and sapropel promotes monosulfoaluminate recrystallization to moncarbonate or to hemicarbonate in cement stone.

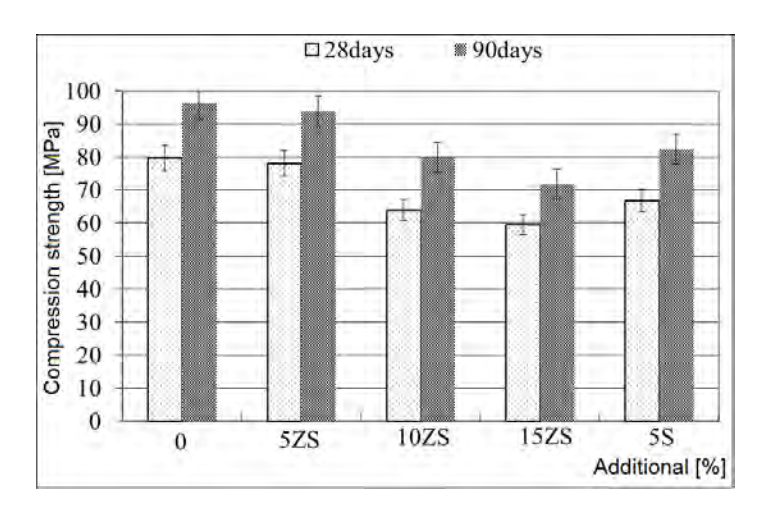


Fig.5: Influence of additive amount compressive strength of hardened cement paste

Changing 5% of Portland cement by modified sapropel the compressive strength of the samples after 28 days of hydration remained close to the strength control samples (Fig. 5). The samples after the compressive strength decrease proportionally after the change of the higher amount (10% and 15%) of Portland cement. The compressive strength of these samples was 14.1% higher compared with the sample with unmodified sapropel. The similar trend was determined in the samples with the compressive strength after 90 days of hydration. The highest compressive strength in tested conditions after 28 and 90 days had the samples containing 5% of modified sapropel.

It is likely that the modification of sapropel eliminates harmful organic sapropel compounds.

4. Conclusions

Zeolite A dominates and its microstructure changes from the particles of indefinite shape with a large amount of amorphous mass moving to the cubic form of zeolite A characteristic particles, after the modification of sapropel.

Modified sapropel accelerates the hydration of Portland cement, and sapropel vice versa (slows down hydration). It is likely that deceleration of hydration is due to the organic material (cellulose) in the sapropel.

By changing of Portland cement with 5% modified sapropel the compressive strength of the samples after 28 days of hydration remained close to the control samples strength. The compressive strength of these samples was 14.1% higher compared with the sample with unmodified sapropel. The highest compressive strength in tested conditions after 28 and 90 days had the samples containing 5% of modified sapropel.

It was determined that the limited use of this additive can allow to save a part of the Portland cement and obtain cheaper cement stone of sufficient quality. The best results were obtained by adding 5% of modified sapropel.

References

[1] Vuk, T.; Tinta, V.; Gabrovšek, R.; Kaučič, V.: *The effects of limestone addition, clinker type and fineness on properties of Portland cement*, Cement and Concrete Research 3 (2001*)* 1, S. 135-139

[2] Najimi, M.; Sobhani, J.; Ahmadi, B.: *An Experimental Study on Durability Properties of Concrete Containing Zeolite as a Highly Reactive Natural Pozzolan*, Construction and Building Materials 35 (2012), S. 1023 – 1033

[3] Karakurt, C.; Topcu, I.B.: *Effect of Blended Cements Produced with Natural Zeolite and Industrial By-Products on Alkali-Silica Reaction and Sulfate Resistance of Concrete*, Construction and Building Materials 25 (2011) 4, S. 1789 – 1795

[4] Karakurt, C.; Kurama, H.; Topçu, I. B.: *Utilization of Natural Zeolite in Aerated Concrete Production*, Cement and Concrete Composites 32 (2010) 1, S. 1 – 8

[5] Lothenbach, B.; Le Saout, G.; Gallucci, E.; Scrivener, K.: *Influence of limestone on the hydration of Portland cements*, Cement and Concrete Research 38 (2008) 6, S. 848-860

[6] Bentz, D.P.: *Modeling the influence of limestone filler on cement hydration using CEMHYD3D*, Cement and Concrete Composites 28 (2006) 2, S. 124-129

[7] Bonavetti, V.L.; Rahhal, V.F.; Irassar, E.F.: *Studies on the carboaluminate formation in limestone filler-blended cements*, Cement and Concrete Research 31 (2001) 6, S. 853-859

[8] Voglis, N.; Kakali, G.; Chaniotakis, E.; Tsivilis, S.: *Portland-limestone cements. Their properties and hydration compared to those of other composite cements*, Cement and Concrete Composites 27 (2005) 2, S. 191-196

[9] Bonavetti, V.; Donza, H.; Menendez, G.; Cabrera, O.; Irassar, E. F.: *Limestone filler cement in low w/c concrete: a rational use of energy*, Cement and Concrete Research 33 (2003) 6, S. 865-871

[10] Kakali, G.; Tsivilis, S.; Aggeli, E.; Bati, M.: *Hydration products of C_3A, C_3S and Portland cement in the presence of $CaCO_3$*, Cement and Concrete Research 30 (2000) 7, S. 1073-1077

[11] Sato, T.; Diallo, F.: *Seeding effect of nano-$CaCO_3$ on the hydration of tricalcium silicate. Transportation Research Record*, Journal of the Transportation Research Board 2141 (2010) 1, S. 61-67

[12] Ye, G.; Liu, X.; De Schutter, G.; Poppe, A.M.; Taerwe, L.: *Influence of limestone powder used as filler in SCC on hydration and microstructure of cement pastes*, Cement and Concrete Composites 29 (2007) 2, S. 94-102

[13] Nehdi, M.:. Why some carbonate fillers cause rapid increases of viscosity in dispersed cement-based materials. Cement and concrete Research, 30 (2000) 10, S. 1663-1669

[14] Lim, G. G.; Hong, S.S.; Kim, D.S.; Lee, B.J.; Rho, J.S.: *Slump loss control of cement paste by adding polycarboxylic type slump-releasing dispersant*, Cement and Concrete research 29 (1999) 2, S. 223-229.

[15] De Weerdt, K.; Justnes, H.; Kjellsen, K.O.; Sellevold, E.: *Fly ash-limestone ternary composite cements: synergetic effect at 28 day*s, Nordic. Concr. Res., *42* (2010) 2, S. 51-70

[16] Makar, J.M.; Beaudoin, J.J.; Trischuk, K.; Chan, G.W.; Torres, F.: *Effect of n-$CaCO_3$ and metakaolin on hydrated Portland cement*, Advances in Cement Research 24 (2012) 4, S. 211-219

Autors:

Dr.-Ing. Danutė Vaičiukynienė
Kaunas University of Technology
Studentų g. 48
51367 Kaunas
danute.palubinskaite@ktu.lt

Dr.-Ing. Aras Kantautas
Kaunas University of Technology
Radvilėnų pl. 19
50254 Kaunas
aras.kantautas@ktu.lt

Dr.-Ing. Giedrius Vaickelionis
Kaunas University of Technology
Radvilėnų pl. 19
50254 Kaunas
giedrius.vaickelionis@ktu.lt

Dr.-Ing. Vilimantas Vaičiukynas
Aleksandras Stulginskis University
Universiteto g. 10,
53361 Akademija, Kauno raj.
vilimantas.vaiciukynas@outlook.com

Korohodska, A., Shabanova, G.

Features of the hydration mechanism of alumina and chromite cements

Indroduction

The study of hydration processes of special binders attracts special attention in connection with strength gaining substantiation and formation of the set of operational parameters.

Laboratory of Special Binders and Composite Materials, Department of Ceramics, Refractories, Glass and Enamel Technologies, National Technical University «Kharkov Polytechnic Institute», developed special binders on the basis of alkaline earth aluminates and chromites [1-3].

Experimental Process

Using a set of physic-chemical analysis methods we studied hydration products of alumochromite cements. Prepared samples were hydrated under hydraulic (calcium alumochromite cement), wet aerial (strontium alumochromite cement) or aerial (barium alumochromite cement) conditions within 28 days. Hardened products were studied using X-ray phase, differential thermal, spectroscopic and petrographic methods [4-6].

Figs.1-3 present stroke X-ray diagrams of hydrated alumochromite cements. In all diagrams peaks of basic phases overlap each other, thus amending intensiveness ratios. Minor peaks are presented typical for non-hydrated alkaline earth aluminates and chromites.

In hydrated calcium alumochromite cement (Fig.1) peaks are seen typical for calcium hydroaluminate $Ca_2Al_2O_5.8\ H_2O$ (d=0,840; 0,559; 0,361 nm) as well as for secondary calcium carbonates formed under $Ca(OH)_2$ gel saturation with air carbon dioxide, containing $CaCO_3.6H_2O$ (d=0,519; 0,288; 0,277; 0,263; 0,256; 0,248; 0,229; 0,208 nm) and $CaCO_3.0{,}65H_2O$ (d=0,457; 0,305; 0,213; 0,153; 0,147; 0,131 nm). Some peaks correspond to AFm phase consisting of $Ca_4Al_2(OH)_{12}(CO_3)(H_2O)_5$ (d=0,779; 0,385; 0,346; 0,263; 0,243 nm). This compound is layered, whereas carbonate groups available promote formation of strong hydrogen bonds with water molecules, thus ensuring solid adhesion of building.

Hydrated strontium alumochromite cement (Fig.2) is characterized with smaller amount of crystallized phase peaks, of which the most expressed refer to strontium hydroaluminate $Sr_3Al_2O_6.H_2O$ (d=0,477; 0,368; 0,316; 0,306; 0,276; 0,236; 0,213 nm); chromium hydroxide $Cr_2O_{3.}1{,}5\ H_2O$ (d=0,323; 0,256; 0,163 nm) as well as to secondary $SrCO_3$ (d=0,404; 0,323; 0,215 nm). It should be noted that unlike calcium alumochromite cement, aluminum hydroxide in crystalline form does not appear; peaks

corresponding to $SrAl_2O_4$ (d=0,316; 0,306; 0,213; 0,193 nm) are quite sharply expressed.

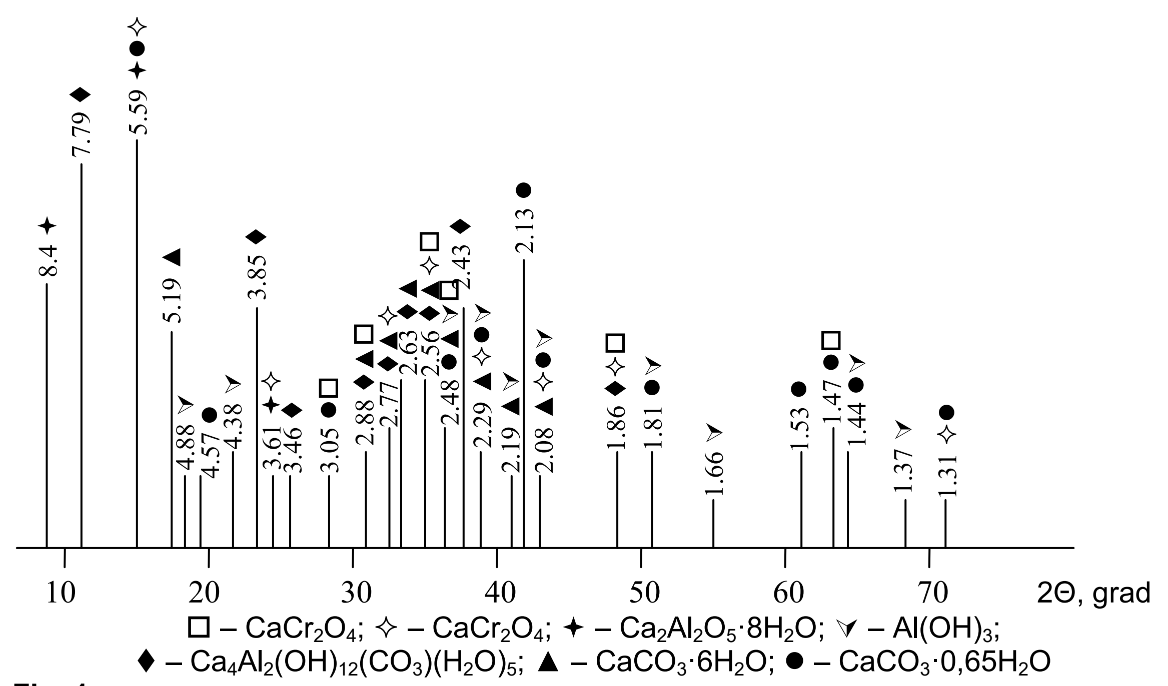


Fig. 1
Stroke X-ray diagram of hydrated calcium alumochromite cement

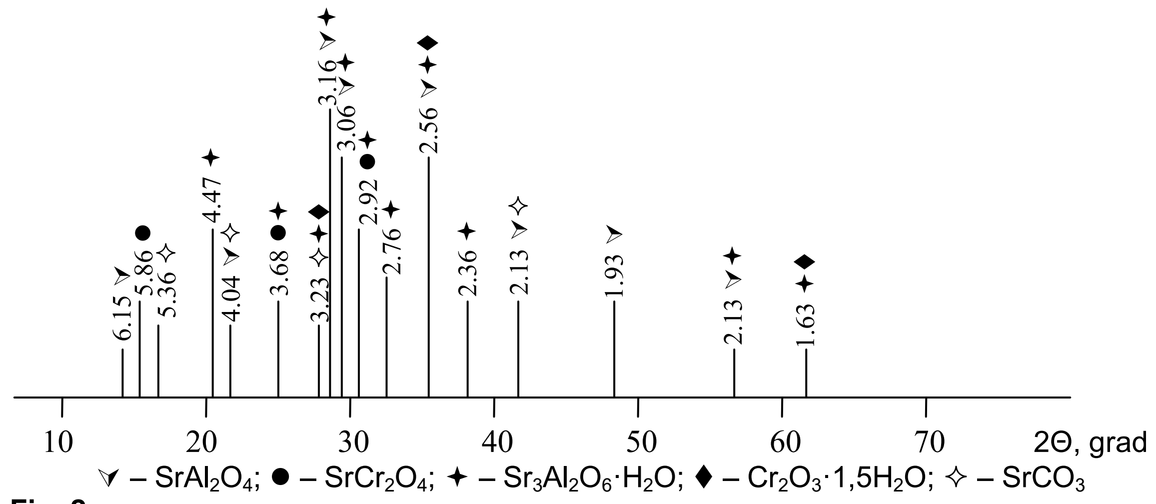


Fig. 2
Stroke X-ray diagram of hydrated strontium alumochromite cement

This is an evidence of both possible prolonged strength gaining due to subsequent strontium aluminate hydration or $Al(OH)_3$ hydration from gel phase, forming a strong carcass of cement rock.

The most characteristic peaks in X-ray diagram of barium alumochromite cement (Fig.3) correspond to: $Ba_2Al_{10}O_{17}.H_2O$ (d=0,324; 0,291; 0,262; 0,215 nm); $Cr(OH)_3.3\ H_2O$ (d=0,506; 0,455; 0,341 nm) and secondary $BaCO_3$ (d=0,372; 0,254; 0,215 nm). This cement rock is characterized by the most substantial peaks of non-hydrated $BaAl_2O_4$ (d=0,455; 0,316; 0,262; 0,201; 0,171; 0,159 nm) and $Ba_3Cr_2O_4$ (d=0,398; 0,353; 0,180; 0,145 nm). Insufficient hydration of initial phases is due, first of all, to hardening conditions (aerial) as distinct from calcium alumochromite cement that has the least peaks of non-hydrated phases (aqueous hardening) and from strontium alumochromite cement (wet aerial hardening).

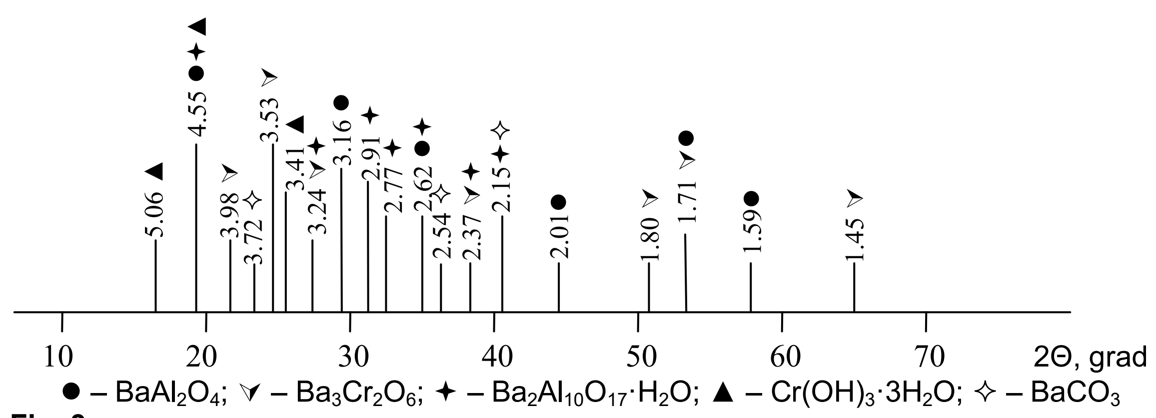


Fig. 3
Stroke X-ray diagram of hydrated barium alumochromite cement

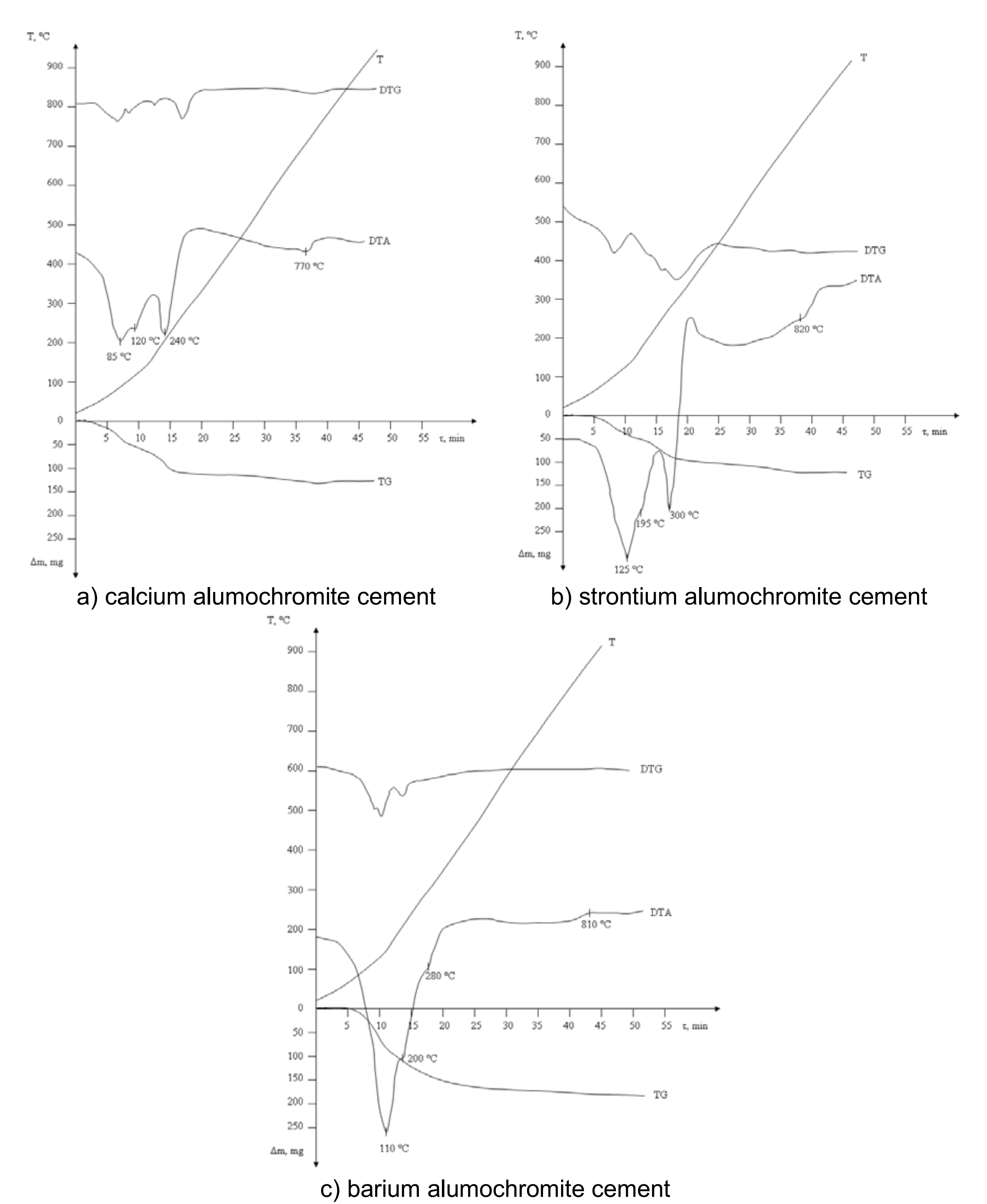
X-ray phase analysis data were confirmed by differential thermal research.

DTA curve of calcium alumochromite cement (Fig.4a) shows a two endothermic peaks, one of which is a double, at temperatures 85 - 240 ° C which corresponds to crystallization water removal from hydrate new growths. Endothermic peak at temperature 770 ° C corresponds to secondary CaCO3 dissociation into CaO. Total accumulated weight loss due to thermal transformations of hydrated calcium alumochromite cement is 14,2%, of which about 11% are lost during dehydration of hydrate new growths.

DTA curve of strontium alumochromite cement (Fig.4b) shows a double broad endothermic peak at temperatures 125-300°C which corresponds to crystallization water removal from hydrate new growths. Endothermic peak at 820°C corresponds to secondary $SrCO_3$ dissociation into SrO. Total accumulated weight loss due to thermal transformations of hydrated strontium alumochromite cement is 15,8%, of which about 13% are lost during dehydration of hydrate new growths.

DTA curve of barium alumochromite cement (Fig.4c) shows a deep stepwise endothermic peak at temperatures 110-280°C which corresponds to crystallization water removal, and exothermic peak at 810°C corresponds to reversible polymorph transformation of secondary $BaCO_3$ into hexagonal β-form, as well as to solid phase transformation of dehydrated barium hydroaluminate into crystalline $BaAl_2O_4$ via

cryptocrystalline form, which is accompanied by recrystallization processes with respective crystal growth.



a) calcium alumochromite cement

b) strontium alumochromite cement

c) barium alumochromite cement

Fig. 4
Differential thermal research of hydrated alumochromite cements

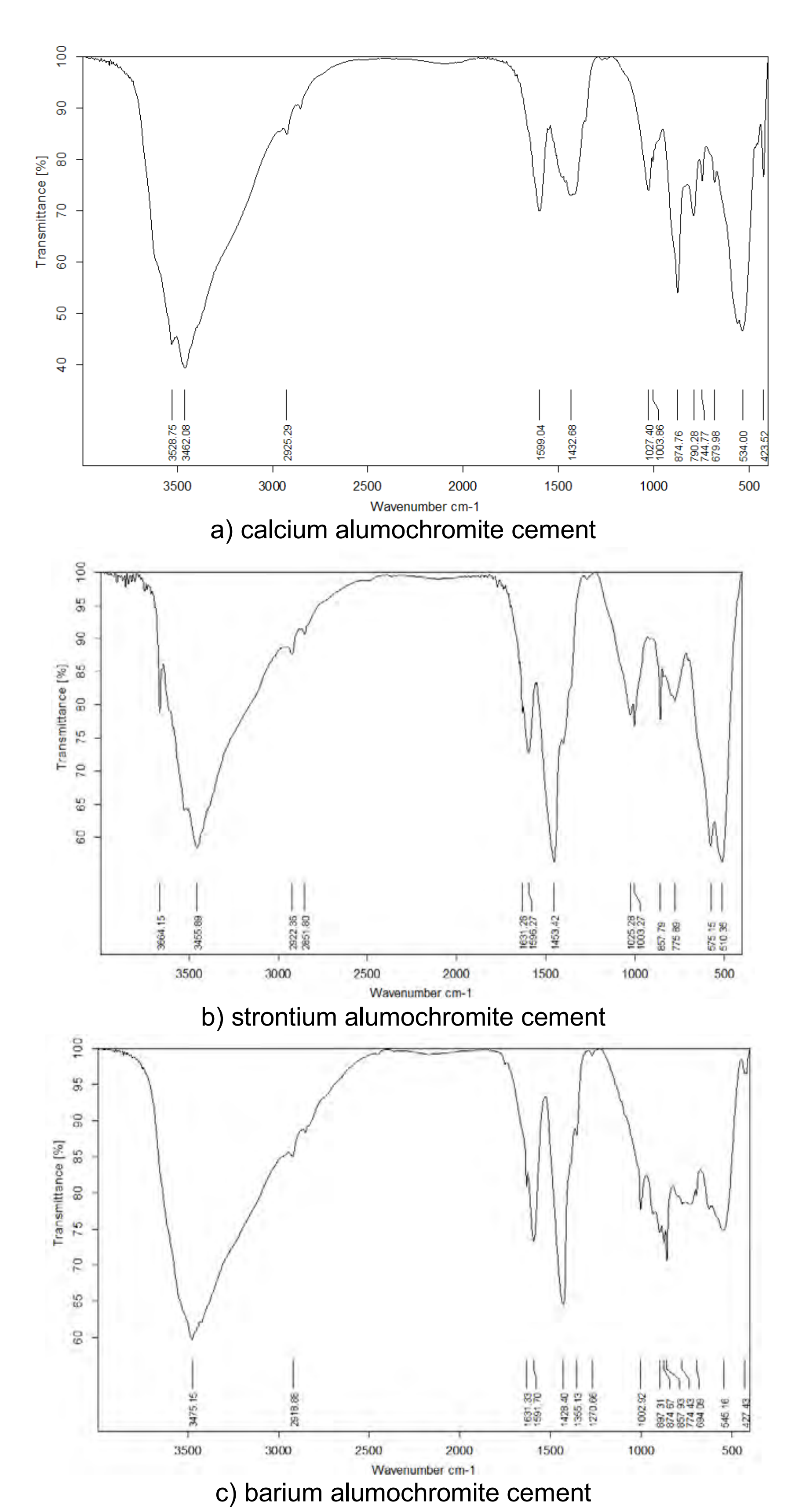
Total weight loss due to thermal transformations of barium alumochromite cement is 22,1%, of which about 17% are lost during dehydration of new growths.

The obtained data enable statement that endothermic peak at temperature range 240-300°C corresponding to $Al(OH)_3$ partial decomposition doeds substantially diminish from calcium cement to barium cement, which is confirmed by lack of its basic lines in X-ray diagrams.

Fig.5 shows IR spectra of hydrated alumochromite cements. For all samples we observe a broad range (3400-3700 cm^{-1}) of valence oscillations of OH^- groups; for calcium alumochromite cement and strontium alumochromite cement of wet and aqueous hardening this range is characterized by presence of a doublet which corresponds to increased content of hydrate new growths.

Absorption bands at the range of 2800-3000 cm^{-1} correspond to valence oscillations of OH^- groups in $Cr(OH)_3.3\ H_2O$. Deformation H-O-H oscillations correspond to absorption bands at the range of 1590-1650 cm^{-1}, their depth increasing from calcium to barium and characterizes increased crystallization water content in hydrate new growths. Absorption bands 1420-1460cm^{-1} and 875 cm^{-1} correspond to valence oscillations of carbonate complexes formed due to carbon dioxide absorption and being part of alkaline earth carbonate. With growing activity of alkaline earth hydroxide (from calcium to barium) band depth increases. Absorption bands 1000-1300cm^{-1} and 875 cm^{-1} correspond to valence and deformation oscillations of Al-O bonds in alumina-oxygen tetrahedron $[AlO_4]4^-$. Absorption bands at the range of 740-790 cm^{-1} correspond to Al-O bond oscillations in $Al(OH)_3$. In low frequency area under 600 cm^{-1} absorption bands are present of AL-o and Me^{2+}-O bond mixed oscillations which are inherent in Al-O- Me^{2+} in non-hydrated alkaline earth aluminates. It should be noted that the number of non-hydrated phases also changes depending on the kind of alkaline earth element: calcium and strontium compounds are present in minor amount, which corresponds to actually total finish of hydration processes, whereas barium compounds are abundant which is indicative of subsequent prolonged strength gaining. This range also includes 530-550 cm^{-1} band that characterizes Cr-O lattice oscillation in alkaline earth chromites that diminishes from calcium to barium which is indicative of chrome topochemical leaching and its interaction with water dipoles.

Our petrographic analysis of hydrated alumochromite cements showed that they all are characterized by dense fine crystalline structure without any substantial pores (Fig.6). Lighter grains correspond to alkaline earth hydroaluminates, such crystals being most clearly seen in barium alumochromite cements and least clearly in calcium cements, which means formation of solid solutions in clinker synthesis process. Greenish-shade chromite part is most saturated in barium alumochromite cement which shows the largest chromium hydroxide peaks in X-ray phase analysis.

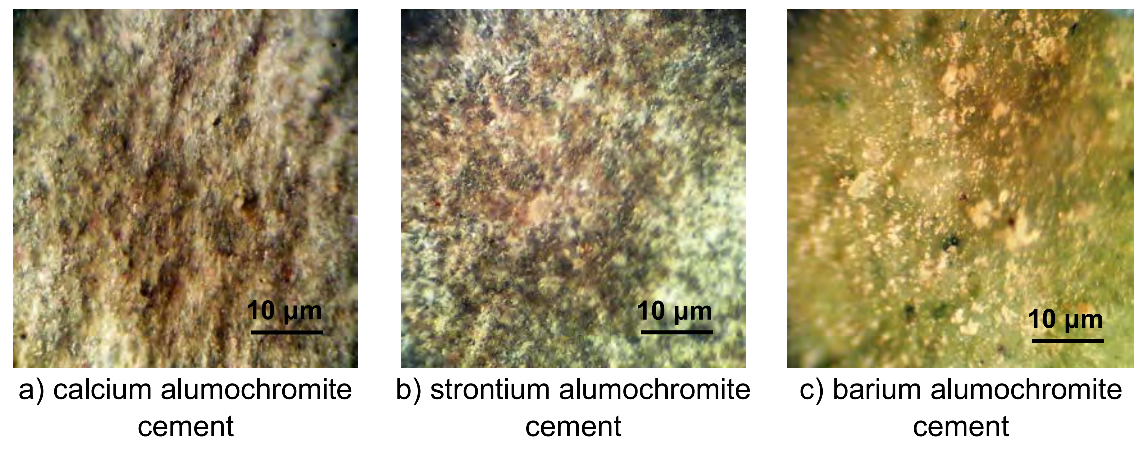


a) calcium alumochromite cement

b) strontium alumochromite cement

c) barium alumochromite cement

Fig. 5
IR spectra of hydrated alumochromite cements



a) calcium alumochromite cement b) strontium alumochromite cement c) barium alumochromite cement

Fig. 6
Petrographic analysis of hydrated alumochromite cements

Thus, the structure of hydrated alumochromite cements as shown after comprehensive physic-chemical analysis contains a conglomerate of non-reacted alkaline earth aluminates and chromites, their number increasing from calcium to barium, alkaline earth hydroaluminates, their number respectively diminishing from calcium to barium, aluminum hydroxide in both crystalline (for calcium alumochromite cements) and colloid form (for strontium and barium alumochromite cements), their number also diminishing from calcium to barium, which is indicative of $Al(OH)_3$ formation due to hydration of alkaline earth aluminates, not of its leaching out of clinker materials. On the contrary, the amount of chromium hydroxide increases from calcium cement to barium cement, which reflects intense Cr_2O_3 leaching out of chromite and its topochemical interaction with water dipoles. The increased content of chromium hydroxide in hydrated barium alumochromite cement may also be explained by $Ba_3Cr_2O_6$ hydraulic activity and its partial hydration. Secondary alkaline earth carbonates are formed under leaching of Me^{2+} ions and formation of alkaline earth hydroxides with their subsequent carbonation with air CO_2.

Results and discussion

Phase analysis of alumochromite cements is represented by compositions that include hydraulically active alkaline earth aluminate abd hydraulically inert alkaline earth chromite. In the course of burning of initial raw material mixtures due to solid phase reactions mixed crystals of alkaline eath aluminate and chromite appear as well as limited substitution solid solution due to structural similarity of synthesized phases. As a result, some crystals emerge with chemical and structural defects, thus increasing hydraulic activity of the total system as compared to aluminate phase hydraulic activity. The robust cement rock structure of such binders is formed due to a totality of complicated physic-chemical hardening processes. At the first phase of hardening alkaline metal ions and its aluminate transfer into solution. They are absorbed on the surface of inert chromite at active crystallization centers (crystalline lattice defects), attracting water molecules. As a result of hydration highly basic alkaline earth hydroaluminates are formed as well as alkaline earth metal and aluminum hydroxide. At the same time on the surface of inert alkaline earth chromite grains some leaching

takes place, additional alkaline earth element ions transfer to solution and form hydroxide gel. Free Cr_2O_3 remaining on the chromite surface topochemically interacts with water, forming colloid chromium hydroxide. Later on gel-form hydroaluminates are transformed into crystalline state, their alkalinity diminishing and their crystalline lattice being restructured into a more dense pack. Amorphous aluminum and chromium hydroxides suffer crystalline aging and form a densifying crystallization carcass around alkaline earth hydroaluminate grains.

Conclusions

Thus, hydraulically active aluminate phase of special alumochromite cements is connected to non-reacted chromite grains due to the effect of adhesion and cohesion forces which determines the strength of hardened cement rock.

References

[1] Shabanova, H., Korohodska, A.: *Physico-chemical Bases of Spinel-containing Cements Development. Part 3: Development of Spinel-containing Cements Compositions*, Refractories and Industrial Ceramic 7-8 (2014), P. 6-9.

[2] Shabanova, H., Korohodska, A., Ryschenko, I.: *Development of Refractory Cements on the Base of Strontium Aluminates and Strontium Chromites*, Collection of Scientific Papers of PJSC "The URIR named after A.S. Berezhnoy" 114 (2014), P. 76-81.

[3] Shabanova, H., Korohodska, A., Hofman, V., Hamova, O.: *Physico-mechanical and Technical Properties of Cements on the* $BaO\text{-}Al_2O_3\text{-}Cr_2O_3$ *System Compositions*, Visnyk NTU "KhPI" 33 (2008), P. 67-75.

[4] *Powder Diffraction File*. Inorganic Phases. Alphabetical Index (chemical & mineral names). – Pennsylvania (USA): JCPDS (Intern. Centr. Diffr. Data). – 1985.

[5] Horelic, S., Rastorhuev, L., Skakov, Yu.: *X-ray and Electron-optical Analysis*, Metallurgy Moscow, 1970.

[6] Gorshkov, V., Timashev, V., Savel'ev, V.: *Methods of Physicochemical Analysis of Binders*, High School Moscow, 1981.

Authors:

Dr. Tech. Sc. Alla Korohodska — korogodskaya@yandex.ru
Dr. Sc. Halyna Shabanova — gala-shabanova@yandex.ru
National Technical University
"Kharkov Polytechnic Institute"
21 Frunze Str.
61002 Kharkov, Ukraine

Zacharov, S.; Nazarov, D.; Potapova, E.; Sivkov, S.

Hydration and hardening of cement in the presence of a metakaolin

Introduction

In recent years as a highly effective pozzolanic additive the increasing popularity in the world is received by a metakaolin [1-6]. Metakaolin – the artificial puzzolana received by roasting at rather low temperatures of clays from kaolinite. It causes bigger interest in a metakaolin from producers of cement, concrete and dry construction mixes. Application of a metakaolin allows to replace part of a Portland cement in a composition of many knitting materials. Now metakaolin combinations with inorganic and organic additives which possess strong synergy (mutually strengthening) accelerating and strengthening effects are developed.

Experimental program

Raw Materials

Investigated influence of a metakaolin (MK) and the modified metakaolin (MMK) - MetaMiks on processes of hydration and curing of a Portland cement CEM I 42,5 N JSC “Podolskcement”. The MetaMix provided by the MetaRus company represents composition of a metakaolin and the salt modifier.

Research methods

Pozzolanic activity of additives was estimated on a method to calcium hydroxide absorption (at CaO mg on 1 g of an additive) from saturated water solution during 30 days by a standard technique and on binding of CaO from limy dough. For this purpose prepared model mixes of structure (weight. h.) CaO: MK = 2:1 and CaO: MMK = 2:1 which shut water at water-hard relation = 1 and was stored in sealed containers during 70 days. The quantity of untied $Ca(OH)_2$ in the test was determined by method of a differential termograviometriya (DTA) (a derivatograph of "MOM", speed of heating of 10 ° C/min.) by endothermic effect in the range of 450 by 520 °C.

The size of particles of products of interaction of additives with calcium hydroxide defined by method of a laser granulometriya by means of a laser granulometr of Malvern Mastersizer and by method of electronic microscopy on the scanning electronic microscope of Scanning Electron Microscope Jeol JSM-6510 LV with the microx-ray spectrum analyzer Oxford instrument X-Max.

Water content of cement, terms of a setting of cement test and durability at a bend and compression of a cement stone were determined by standard techniques. The phase composition of products of hydration of a cement stone was determined by methods of the X-ray phase analysis, DTA and electronic microscopy.

Frost resistance of a cement stone was estimated on change of durability of samples after 20 and 30 cycles of alternate freezing and thawing at 5% NaCl solution. Corrosion

resistance of a cement stone estimated on a method of change of durability at immersion of samples at hostile environment - 3% Na_2SO_4 solution.

Results and discussion

Activity of a metakaolin was compared to activity of a silica glay which is widely applied as a mineral additive. The obtained data show (fig. 1) that activity of a metakaolin exceeds activity of a silica glay. And if during the first 15 days this difference is insignificant and makes about 20 mg/g, in 30 days is already essential - the metakaolin absorbs 370 mg/g of CaO, and a silica glay only of 270 mg/g.

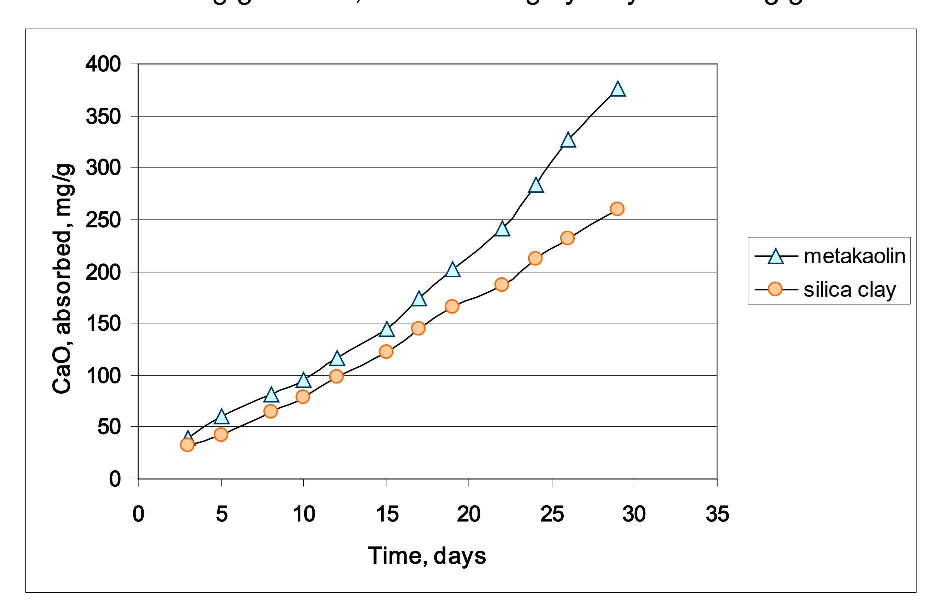


Figure 1
Adsorption kinetics lime additives from saturated solution

It can be explained to that the silica glay consisting generally of amorphous silicon dioxide connects calcium hydroxide in calcium hydrosilicates on reaction $2(\equiv Si - OH) + Ca(OH)_2 \rightarrow (\equiv Si - O)_2Ca + 2H_2O$. Metakaolin, besides active silicon dioxide contain also active alumina which interacts with calcium hydroxide with formation of hydroaluminates of calcium $2(=Al - OH) + Ca(OH)_2 \rightarrow (=Al - O)_2Ca + 2H_2O$.

Further compared activity of MK and MMK on binding of CaO from limy dough. The content of $Ca(OH)_2$ in the test without additives for 70 days practically didn't change and made 90-95 %, while the content of $Ca(OH)_2$ in the test with metakaolin additives sharply decreased with 60 to 36-42 % (to 28 days), and then practically didn't change (fig. 2). And the composition with the modified metakaolin contained less $Ca(OH)_2$.

The DTA method studied phase content of products of interaction of additives of a metakaolin with lime. On thermograms of the hydrated lime are present a a several endothermic effects: the big main effect in the range of temperatures of 400-600 °C corresponding to dehydration of $Ca(OH)_2$, and the effect at temperatures of 630-820 °C corresponding to decarbonization of $CaCO_3$. .

On thermograms of products of hydration of lime with an additive of MK there are 4 endoeffekt: small effects in the range of temperatures of 110-245 °C and 270-370 °C,

the corresponding dehydrations of hydrosilicates and hydroaluminates of calcium; the main effect in the range of temperatures of 400-620 °C corresponding to dehydration of $Ca(OH)_2$; the effect at temperatures of 625-820 °C corresponding to decarbonization of $CaCO_3$ and small exothermic effect in the range of 780-950 °C, corresponding to full dehydration and transition in vollastonit the low-main HSC (C/S=0,8-1,5).

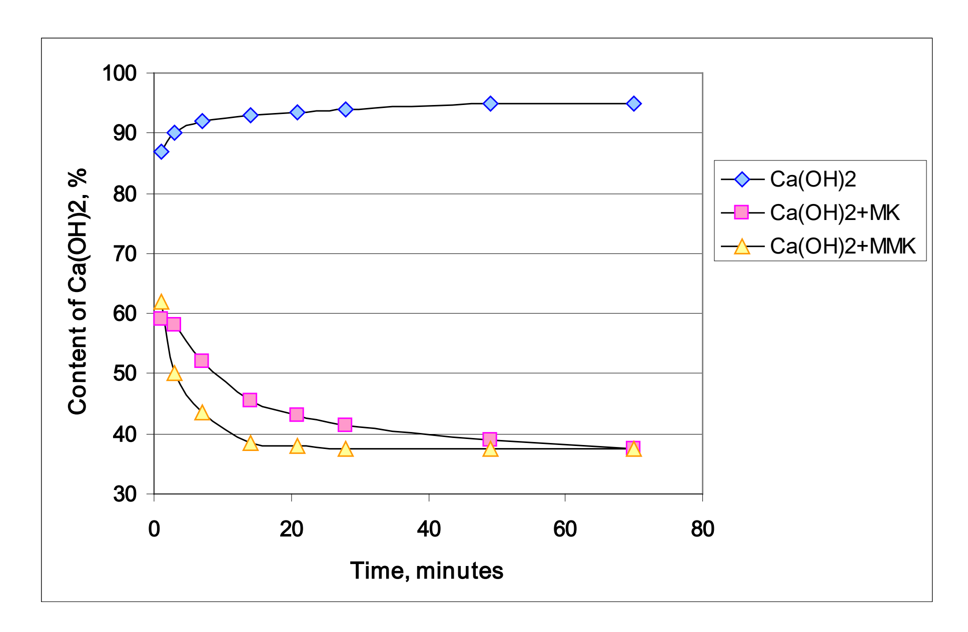


Figure 2
The contents of $Ca(OH)_2$ in the limy test with additives

On thermograms of products of hydration of lime with an additive of MMK there are 6 thermal effects: the effect at temperatures of 110-255 °C corresponding to HSC dehydration; the effect at temperatures of 255-400 °C corresponding to dehydration HAC. The big main effect in the range of temperatures of 395-600 °C, corresponds to dehydration of $Ca(OH)_2$; the effect at temperatures of 600-750 °C corresponding to full dehydration of HSC (C/S=1,5-2) and formation of C_2S; and effect of decarbonization at temperatures of 760-860 °C. Thus on thermograms more accurate is fixed, than on thermograms with MK, separation of effects. It, in our opinion, is connected as with increase in the contents of the formed hydrates, and their bigger crystallinity in the presence of the modified metakaolin.

At interaction of CaO with water $Ca(OH)_2$ is formed and growth of crystals begins. In a sample without additives the size of particles of $Ca(OH)_2$ throughout all research changed a little and made about 20 microns (fig. 3).

The size of particles of products of interaction of $Ca(OH)_2$ with MK is characterized by the highest rates (about 100 microns). And that till 35 days crystals increase in a size, and then decrease, apparently, due to recrystallization processes.

The size of particles of products of interaction of MMK with $Ca(OH)_2$ is less, than MK. Thus to 15 days there is a continuous growth and increase in the sizes of particles to 60 microns. Then during the subsequent 20 days the size of particles is stabilized and fluctuates within 50-65 microns, and then again increases.

The received curve changes of the size of particles show that process of interaction of

additives with limy dough the dynamic. At the same time there are processes of integration and disaggregation of the existing crystals due to formation of germs of new crystals, their further growth and formation of units, and also dissolution of originally formed defective crystals. It is confirmed also by results of electronic microscopy (fig. 4).

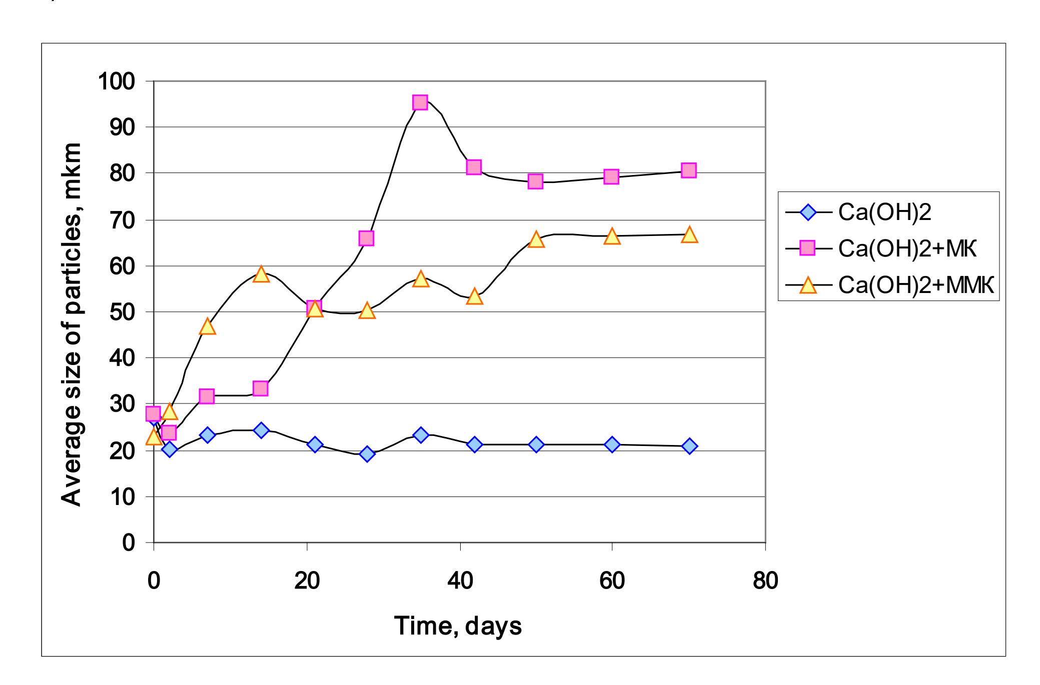


Figure 3
The average size of particles – products of interaction of additives with $Ca(OH)_2$

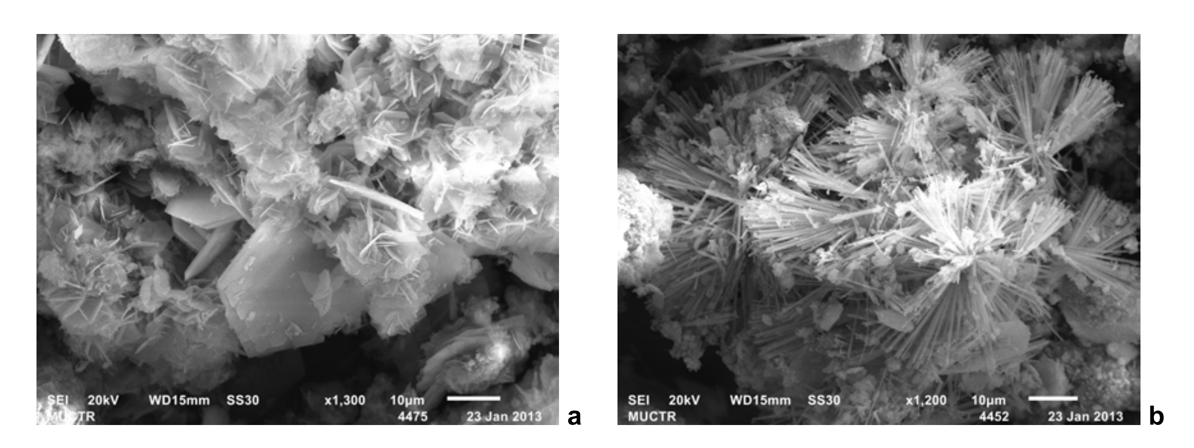


Figure 4
Microstructure of products of interaction of $Ca(OH)_2$ with a MK (a) and the MMK (b)

Thus, the received researches showed that products of interaction of a metakaolin with $Ca(OH)_2$ are characterized by multiphase and consist generally of hexagonal and cubic hydroaluminates of calcium and poorly the kristallichny of hydrosilicates of calcium of various basicity. The additive of not modified metakaolin promotes formation of the low-main HSC (C/S=0,8-1,5). In the presence of the modified metakaolin high-main HSC (C/S=1,5-2) are formed.

At the second stage of work of MK and MMK added to cement in quantity of 3, 5, 7 and 10 mas. %. At introduction of an additive of a metakaolin there is an insignificant increase in water content of cement that can be connected with the ultradisperse size of particles of a metakaolin.

Hardening of cement with active mineral additives results from joint influence of processes of hydration of Portland cement clinker and reactions of chemical interaction of hydrate new growths with active components of an additive. First of all additives interact with the calcium hydroxide which is present at a liquid phase of the hardening system. This process goes, as a rule, slowly therefore cements with active mineral additives differ in the slowed-down hardening at a normal temperature in initial terms.

Unlike traditional additives the metakaolin shows high hydraulic activity in early dates that leads to the noticeable growth of durability of a cement stone in initial dates of hardening (fig. 5).

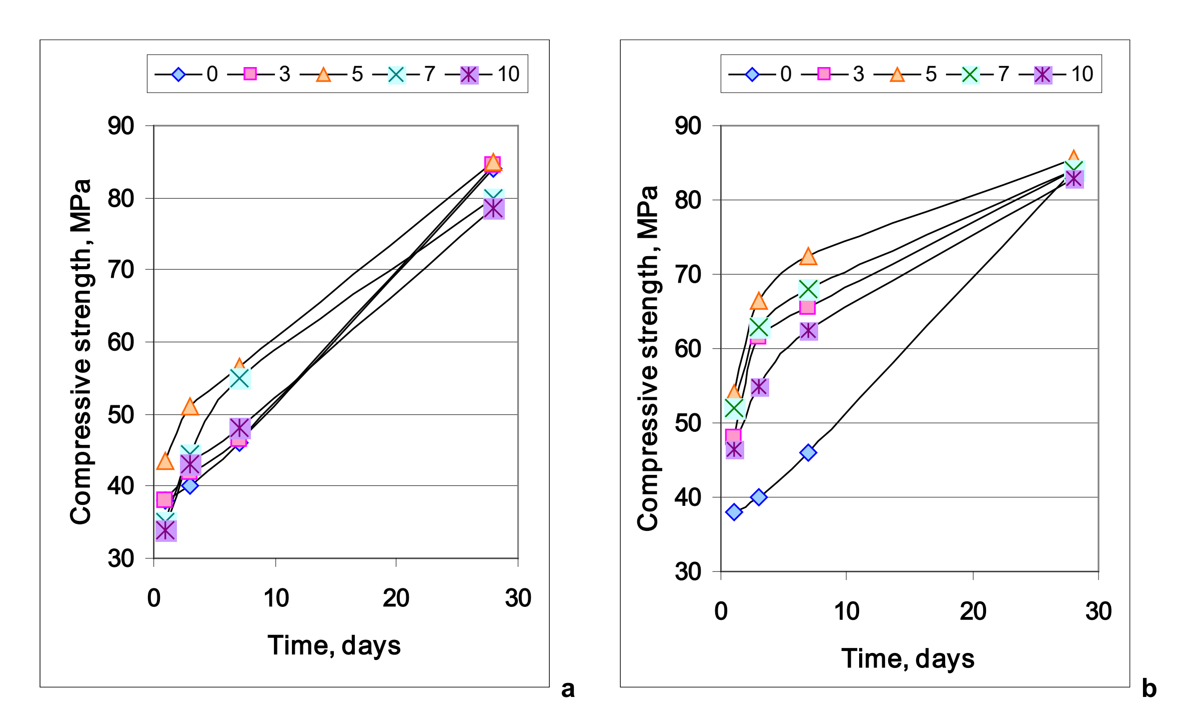


Figure 5
Durability of a cement stone with MK (a) and MMK (b)

The additional factor leading to growth of durability of cement in early dates should be considered that the salt modifier in its structure acts as the cement hydration process accelerator, increasing solubility of initial components of cement.

Data on durability are well correlated with open porosity, frost resistance and corrosion resistance of a cement stone.

For samples with the maximum durability (composition from 5% of a metakaolin) the minimum porosity is characteristic. It is explained by that, in the presence of a metakaolin additional fine hydrate phases which condense structure of a cement stone are formed.

The cement stone with a metakaolin is more frost-resistant and corrosion resistant, in comparison with structure without additives (tab. 1, 2). The smallest decrease in durability (1,2 … 3,1 %) is observed for composition from 5% of a metakaolin. For the same composition the greatest values of coefficient of corrosion resistance are characteristic.

By physical and chemical methods of the analysis it is established that the cement stone hardening 28 days contains calcium hydrosilicates like C-S-H II, portlandit, hydroaluminates of calcium of structure of C_4AH_{19}, ettringit, and also not reacted crystals of an alit and a belit.

Table1
Change of durability of a cement stone after 20 and 30 cycles of alternate freezing and thawing

Change of durability, %, after	Content of an additive, %								
	-	MK				MMK			
		3	5	7	10	3	5	7	10
20 cycles	- 3,5	- 2,7	- 1,6	- 2,9	- 2,8	- 2,3	- 1,2	- 2,4	- 2,5
30 cycles	- 9,3	- 3,9	- 3,1	- 5,2	- 4,5	- 3,0	- 2,6	- 4,1	- 3,9

The sign "-" means falling of durability

Table 2
Corrosion resistance of a cement stone

Coefficient of corrosion resistance	Content of an additive, %								
	-	MK				MMK			
		3	5	7	10	3	5	7	10
	0,78	0,80	0,84	0,81	0,79	0,83	0,88	0,85	0,81

In the presence of a metakaolin the cement stone doesn't contain neither a portlandit, nor an ettringit; there are calcium hydrosilicates like C-S-H I and monosulfoaluminat calcium. Initial clinker minerals it isn't observed.

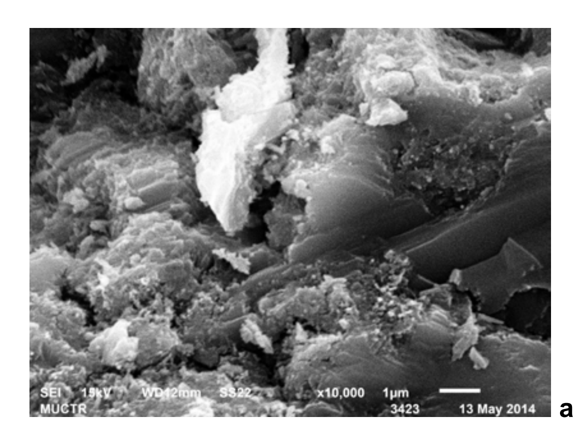
At addition to a portlandt cement of the modified metakaolin the phase players of new growths are changed – there are hydrosilicates of calcium of structure of C-S-H II, ettringit, $Ca(OH)_2$.

The carried out electronic and microscopic analysis confirms data of RFA and DTA. Structure of the cement stone hardening 28 days, quite friable, often crystals of a portlandit meet, hydrates of new growths are presented as if by the "spongy" mass of hydrosilicates of calcium (fig. 6 - a).

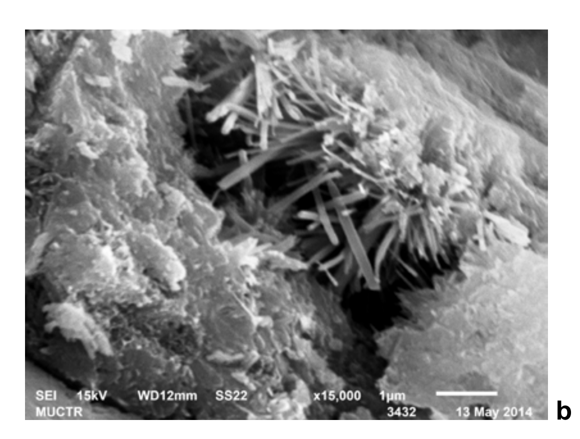
At addition to a portlandt cement of 5% of a metakaolin the structure of a cement stone is condensed, crystals of new growths are presented by already dense weight. n a rare

pores crystallization of an ettringit (fig. 6 – b) by the size l = 1,5-2,0 microns and d = 0,1-0,2 microns is observed. Crystals of an ettringit very small and, it is seen them a little therefore the X-ray phase analysis doesn't fix them.

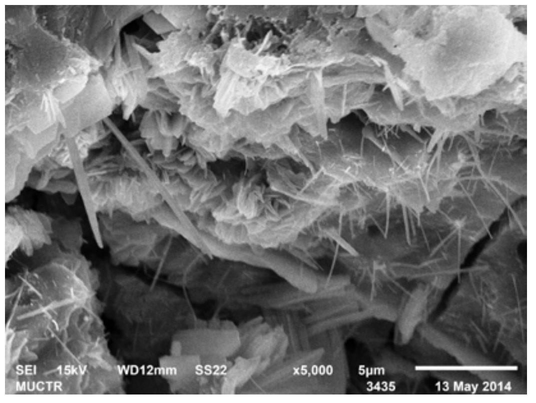
In the presence of 5% of the modified metakaolin structure less dense, in comparison with not modified metakaolin. However the quantity of needle crystals of an ettringit increases, which increase in length (l = 3-5 microns and d = 0,1-0,2 microns) twice. Distinctly calcium hydrosilicates like C-S-H II in the form of corrugated plates (fig. 6 -c) crystallize.



a



b



c

Figure 6
Structure of the cement stone hardening 28 days: a – cement without additives; b - cement from 5% of MK; c - cement from 5% of MMK

Conclusions

The conducted researches showed that in the presence of a metakaolin the speed of hydration and hardening of a cement stone changes. The metakaolin is connected by Sa (IT) 2, allocated at hydration of an alit, in hydroaluminates of calcium and poorly the kristallichny of hydrosilicates of calcium of various basicity. The additive of not modified metakaolin promotes formation of the low-main HSC (C/S=0,8-1,5). In the presence of the modified metakaolin high-main HSC (C/S=1,5-2) are formed. The additive of the modified metakaolin increases cement durability in early terms of curing thanks to fast formation of additional quantity of the hydrate phases, which condense structure of a cement stone. It leads to increase of frost resistance and corrosion resistance of cement.

References

[1] Brikov, A.S.: *Metakaolin*, Cement and its application 4 (2012), P. 36-40

[2] Horab, H.Y.; Ahmed, H.E.H.; Tavfic, A.: *Application of a metakaolin as cement substitute*, Cement and its application 6 (2011), pp. 86-89

[3] Siddique, R.; Klaus, J.: *Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: (a review)*, Applied Clay Science 43 (2009) 3–4, pp. 392–400

[4] Ambroise, J.; Maximilien, S.; Pera, J.: *Properties of metakaolin blended cements*, Advanced Cement Based Materials 1 (1994) 4, pp. 161-168

[5] Ding, J.T.; Li, Z.J.: *Effects of metakaolin and silica fume on properties of concrete*, ACI Materials Journal 99 (2002) 4, pp. 393-398

[6] Aquino, W.; Lange, D.A.; Olek, J.: *The influence of metakaolin and silica fume on the chemistry of alkali-silica reaction products*, Cement and Concrete Composites 23 (2001) 6, pp. 485-493

Autors:

Sergey A. Zakharov, SAZ@MetaRus.com
chief technologist,
OOO MetaRus
ul. Privilnay 2, korp. 5
109145, Moskau

Dmitry V. Nazarov, dmitry.v.nazarov@gmail.com
business development manager,
Henan TS Chemical Industry
Moskau

Prof. Dr. –Ing. habil Ekaterina N. Potapova 55pen@mail.ru
Head of Department Sergey P. Sivkov sivkov@rctu.ru
RCTU names D.I.Mendeleev
ul. Gerojew Panfilowzew 20, korp.1, str.4
125480, Moskau

Sopov, V.P.; Usherov-Marshak, A,V.

Dynamic microstructural index of concrete

Introduction

Physical and mechanical properties of concrete (strength, deformability, water resistance, frost resistance, etc.) are closely related to its structure.

The complexity and morphological diversity of neoplasms of the cement stone contributes to the discrete system has a very bizarre shapes. As a result, it formed a complex physical-chemical system with a lot of components in which the deterministic nature of the observed processes combined with their stochastic nature. The description of such systems should aim transformation of regularities inherent random inter-element interaction, displayed at the macro level of the observed processes [1].

Pore structure affects primarily the durability of concrete, as it is a main transport path for the transfer of components of the external environment into the concrete. At the same time the fundamental role is played by the pore size and connectivity.

Gel porosity has a significant surface area reaching a size of several hundred m^2/g; this size is substantially equal to the specific surface of the cement stone, as the contribution made by other hydration products is relatively low. As a result, calcium hydrosilicates are responsible for nearly all the important properties of the cement stone - the strength, the shrinkage, permeability and others. Another important consequence of gel porosity and high surface area - the close relations between the calcium hydrosilicates and the liquid phase, which is located in the gel pores. This affinity stems from the fact that the distance between two gel pores separated by calcium hydrosilicates is not more than tens of nanometers [2]. A consequence of the separation of the colloidal structure is the formation of intermolecular bonds between calcium hydrosilicates and pore water.

Changes in moisture content of the concrete significantly affects its structure. The samples of the same concrete that harden at the same time but in different humidity conditions represent different materials with different structure and physical-mechanical characteristics. The development of ideas about the changes in the structure of concrete and establishment of regularities of these changes on the moisture content of the concrete is essential condition for rational use of concrete in the construction and operation of various facilities.

Method of research

In general, the porosity of disperse systems is composed of macro-, meso- and micropores:

$$P_{\Sigma} = P_{macro} + P_{meso} + P_{micro}. \quad (1)$$

Macropore sizes exceed 100-200 nm S_{sp} = 0.5 - 2 m^2/g. The theory of Langmuir adsorption is suitable for them, so the magnitude of adsorption in macropores is usually neglected. Macropores in concrete serve as transport channels.

The boundaries of the linear dimensions of the mesopore range from 1.5 to 200 nm with S_{sp}=100 ÷ 500 m^2/g. They are characterized by multilayer adsorption, which with increasing pressure ends by capillary condensation, that corresponds to the limit of applicability of the equations of Thomson-Kelvin capillary condensation:

$$ln\frac{p}{p_s} = \mp\frac{\sigma V_M}{rRT}, \quad (2)$$

where p - the vapor pressure of the meniscus curved; p_s - vapor pressure over a flat surface; σ - surface tension of condensed liquid; r - the radius of curvature of the meniscus; R - universal gas constant; T - temperature.

As seen from equation (2), wherein the pore wetting liquid of the pore walls is provided a negative meniscus curvature condensate (concave meniscus), condensation begins in the pores at a pressure less than the vapor pressure, i.e. $p / p_s < 1$. Capillary condensation is not the consequence of the adsorption of the adsorbent and adsorbate forces in the capillary, but the adsorption is the first stage of capillary condensation, if the adsorption force is very big, and the capillaries are very narrow, the condensation lasts until a saturation pressure above the surface won't be attained.

The Thomson-Kelvin equation that describes the capillary condensation, includes a radius of curvature of the meniscus and it can be used for the calculation of the distribution function of the pore size $\frac{dV_p}{dR_p} = f(R_p)$.

Pore radius R_p is determined by the radius of curvature of the meniscus r from equation (2), taking into account the thickness of the adsorbed layer of liquid $R_p = r + \delta$ (Figure 1). The differential distribution curve clearly characterizes the polydispersity of the system.

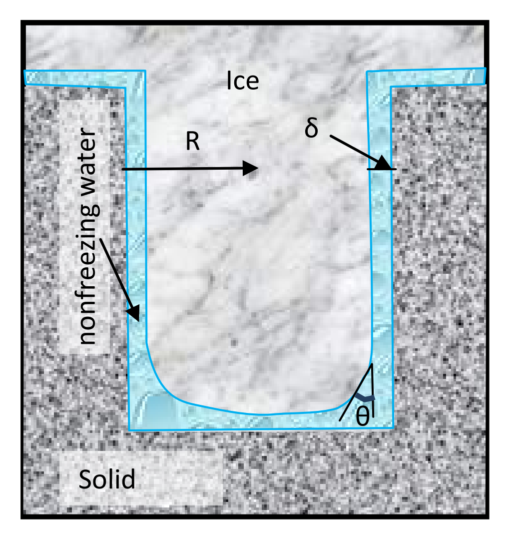


Figure 1

The capillary condensation in pores of cement stone

Thus, the mesopores have a developed surface area on which first monomolecular and then polymolecular adsorption flow successively completed by filling of the pore capillary condensation mechanism.

Micropore size are commensurated with the size of the adsorbed molecules, so the adsorbent-adsorbate system can be regarded as monophase. For such a system

representation of stratified filling of the surface pores lose physical sense, since the nature of any interactions of molecules adsorbed to the surface of the adsorption field is generated around the micropore volume and adsorption occurs therein mechanism volume filling. Linear features such as cavities micropores, and the entrances to them control availability micropores adsorptive molecules. The lower limit of the radius of the micropores can be considered value ≈0,1 nm, which corresponds to the critical diameter of the molecule He (0,2 nm), which gets almost all the voids of the solid. The maximum size of the micropores of the dispersion interaction energy calculations also depends on the critical diameter of the adsorptive molecule and is responsible d_{cr} equivalent radius equal $2{,}5d_{cr}$. The main volume of micropores is in the range of the equivalent radius of 0,5 to 2,5 nm. The water in these pores will lose one of its main features - the ability to dissolve. For gel micropore characterized so-called "non-solvent volume" [3] - physically tightly bound water, which, in contact with concentrated solutions of different substances remains substantially free of the latter.

Different classes of pore sizes require different methods for their determination. To evaluate the quantitative characteristics of porosity is used a number of methods (Table 1).

Table 1. Characteristics of the methods porosimetry

Methods	The information obtained	The range of applicability of pore radius, m
Direct observation		
visual-optical	Availability of macropores	$\geq 1 \div 7{,}5 \cdot 10^{-5}$
light microscopy	The number, size and pore distribution, specific surface	$5 \cdot 10^{-7} \div 10^{-5}$
electron microscopy		$10^{-9} \div 5 \cdot 10^{-7}$
raying (radiographic, radioscopic, radiometric)	Availability of macropores	$10^{-7} \div 10^{-4}$
Capillary		
penetrant testing	Availability of macropores	$\geq 10^{-5}$
capillary permeability (transpiration, capillary rise of liquid, fluid displacement)	Size, pore size distribution, specific surface	$10^{-8} \div 10^{-4}$
mercury porosimetry	Volume, size and pore size distribution, specific surface	$1{,}5 \cdot 10^{-9} \div 8 \cdot 10^{-4}$
adsorption-structural	Volume, size and pore size distribution, specific surface	$3 \cdot 10^{-10} \div 5 \cdot 10^{-8}$
Small-angle scattering of radiation		
X-ray scattering	Availability of open and closed microheterogeneities, pore size, surface area	$5 \cdot 10^{-10} \div 7 \cdot 10^{-7}$
neutron scattering		$2 \cdot 10^{-9} \div 10^{-7}$
Pycnometric		
gas pycnometry	The total pore volume, size and pore size distribution	$2 \cdot 10^{-10} \div 10^{-9}$
liquid pycnometry		
Calorimetric		
immersion in liquid (wetting)	The specific surface area, the size of the micropores	$5 \cdot 10^{-10} \div 10^{-9}$
thermoporometry	Volume size, shape and pore size distribution	$10^{-9} \div 10^{-6}$
The volume-weighted methods		
volumetry	The total porosity	$10^{-9} \div 10^{-3}$
extruding liquid in the pores		
hydrostatic fluid interaction	The volume and pore size	$10^{-9} \div 10^{-3}$
standard porosimetry	The volume and distribution of pores	$2 \cdot 10^{-9} \div 10^{-3}$

Thermoporometry uses thermodynamic parameters of reasonable relations between the pore and capillary parameters and temperature phase transitions in their pore fluid while cooling / heating of cement paste in the temperature range -60 ... + 20 °C [4].

Evaluation of the genesis of microporosity is accomplished by dynamic microstructural index M_i concrete, which is the ratio of the volume of gel and capillary micropores in the cement stone:

$$M_i = -\lg\frac{|V_c - V_g|}{V_c + V_g}, \tag{3}$$

where V_c, V_g - is respectively the amount of capillary and gel micropores.

Changes of the dynamic microstructural index of concrete during the hardening has the look shown in Fig. 2.

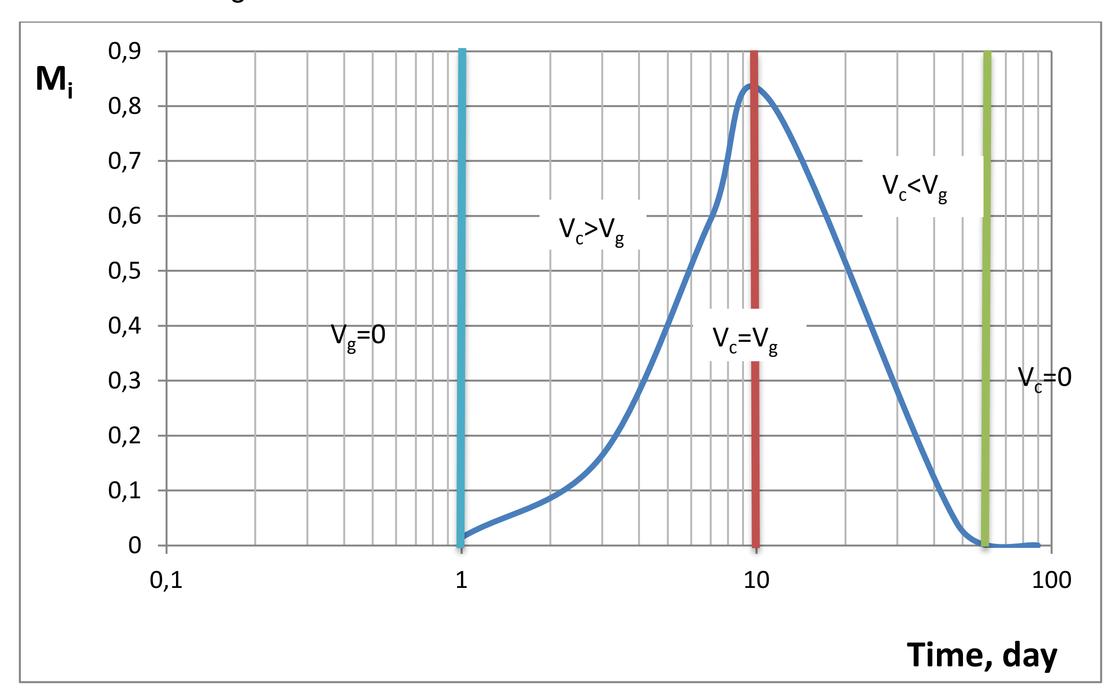


Figure 2

Changes in the dynamic microstructure index during hardening binders

Dynamic microstructural index shows the genesis of microporosity in the hydration of binders and concrete to change the slope of the M_i = f (t).

Character interactions of the cements with water defined as component (dispersion and type of cement, aggregate form, the presence of chemical admixtures and mineral additives), the external influences (temperature, pressure, humidity). The properties of the concrete are due to its structure formation - a complex multi-step process, the duration of which is measured in tens of years. The ability to manage this process lies at the heart of creating materials with desired properties. Establishment of laws in the "structure - property" is a means of directional control of structure.

The complexity and instability of the hardening system, continuous change of its composition considerably complicates the understanding and management of the

processes of structure of cement stone. Therefore, to interpret the results of the study of the cement stone, the structure formation dynamics should be examined, which gives an idea of the microstructural index.

Genesis microporous monomineral binders in the form of the time dependence of $M_i=f(t)$ is presented in Figure 3.

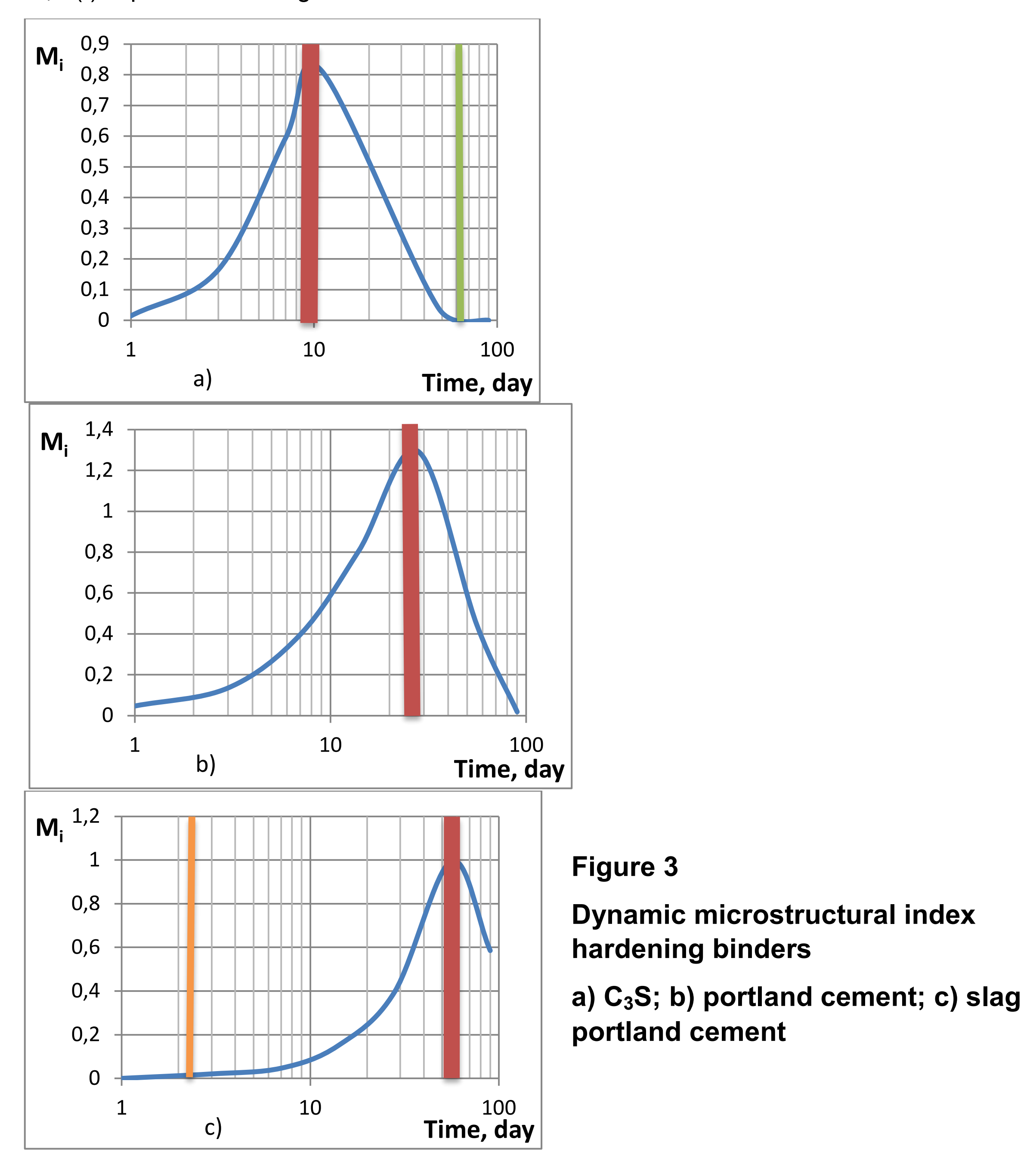


Figure 3

Dynamic microstructural index hardening binders

a) C_3S; b) portland cement; c) slag portland cement

Formation of the porous structure of tricalcium silicate hardening caused by the formation and growth of amorphized hydrosilicates calcium of the type C-S-H. In the early stages the quantity of hydration phases is slight. In the space between the particles C_3S the calcium hydrosilicates grow in the form of long fibers and thin plates of calcium hydroxide. Hydrosilicate fibres create spatial relation.

Hardening causes a change in the nature of the pore size distribution, which is caused by the formation of the gel, and the reducing of the size of the capillary pores as a result of clogging of a dispersed gelled hydration products.

During hydration pore sizes decrease, which, on the one hand, leads to difficulty of access to the water to still unreacted particles C_3S and slowdown of hydration process, and on the other - to reduction of the particles' size of the hydrate phases, which begin to be formed in such pores. As a result, the gel of the fully hydrated cement contains internal voids in which the formation of nucleus is no longer possible.

Further hardening C_3S maintains this trend - the decline in the share growth in the number of capillary and gel micropores. The similar nature of the changes is obtained by mercury porosimetry [5]. After 48 days of hardening in stone C_3S only gel pores in the range of 2-3,6 nm are presented.

Changes in the size of the micropores are responsible for reducing of the size and arranged in them hydrated phases. According to records by F.W. Locher and W. Richartz [6] in the first days of hardening calcium hydrosilicates fiber have a length 5-10 nm and a diameter of 0.1-0.2 nm. At the final stage of hardening are formed hydrosilicates by 10-100 times smaller. Dimensions of internal pores in the fibrous hydrosilicates are in the region of 2 - 2.5 nm. Primary hydrous calcium silicate become overgrown with new calcium hydroxide. This is the reason of reducing of the size and volume of micropores in the later stages of hardening, for the first time confirmed experimentally.

The process of structuring of cement stone is much more complicated than the mono-mineral binding due to the presence of two developing and interacting structures - hydrosulfoaluminates and hydrosilicate. The vast morphological diversity of hydrate new formations in a hardened cement stone makes impossible to associate certain mechanical properties directly with these structural elements. Genesis of the microporous of the cement stone is specified by the mutual influence of the cement clinker minerals and gypsum on hydration processes and the nature of structure. Consequently, the microstructure of the cement matrix is a combination of the phases of different sizes and morphologies.

The progress of the initial hydration process until the completion of the solidification is accompanied by a marked decrease in the volume of samples (shrinkage) occurring as a result of chemical bonding of the intergranular water and reduction of the absolute volume. This is accompanied by an increase of the pore size in the hardening system.

According to the thermoporometry data while hardening of the portland cement between 2 and 4 hours after mixing with water is actually observed the slight increase in the total volume of the micropores, which may be caused by the shrinkage phenomena.

In the initial period of hardening to 1 day, the hardening cement microporosity is represented by one pore distribution area which, is shifted during hydration to smaller pores. In one day the area, specific to the gel micropores is observed. Further hydration leads to the bigger reduce of the micropores size and lower integrated microporosity of the cement stone.

A characteristic feature of the genesis of microporous cement stone is to change the ratio and capillary gel micropores in the process of hydration. As can be seen on change of the dynamic microstructural index (Fig. 3), up to 1 day ,the hardening in cement stone occurs in mainly capillary pores, the sizes of which are reduced in the course of hydration. After 1 day hardening the ratio of gel and capillary micropores is 8 and 92%, respectively. In 3 days this ratio is represented by 16.2% gel and 83.8% capillary micropores.

After 28 days of hardening, as it is evident from Figure 3, the volume of the gel and capillary micropores become identical. In further hardening the amount of gel micropores prevails over the capillary and up to 90 days is about 90% of the total volume.

Analysis of the microporosity genesis during the hardening of the slag Portland cement indicates that the formation of gel micropore starts only on the second day of hardening. By 60 days of hardening the gel and capillary volume of micropores become identical. Further hardening is accompanied by a slight increase of gel micropores and decrease of the quantity of capillary pores (Fig. 3).

Thus, for all kinds of hardening cements the specific feature of microporosity genesis of the cement stone is the change of the ratio of gel and capillary micropores during the process of hydration, that is clearly represented by the time dependence of dynamic microarray index.

REFERENCES:

[1]. Рябинин А.А. Математическая модель статистического объекта. / В кн. Кластерная динамика и физические основы прочности, Горький. – 1983. – с.31-34.

[2]. Möser B. Nanoscale Characterization of Hydrate Phases by means of Scanning Electron Microscopy / 15 Internationale Baustofftagung «IBAUSIL». – Weimar. – 2003. – Band 1. – Pages 1-0589 – 1.0607.

[3]. Духин С. С., Шилов В. Н. Нерастворяющий объем и электрокинетические явления / В кн.: Успехи коллоидной химии.— Киев: Наукова думка, 1983, с. 96—108.

[4]. Ушеров-Маршак А.В., Сопов В.П. Термопорометрия цементного камня. // Коллоидный журнал, 1994, т.56, №4. – с. 600-603.

[5]. Чулкова И.Л., Бердов Г.И. Формирование пористой структуры и прочности при твердении образцов, полученных из клинкерных минералов. // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2008. № 1. С. 40-45.

[6]. Лохер Ф.В., Рихартц В. Исследования механизма гидратации цемента // // Шестой международный конгресс по химии цемента. – М.: Стройиздат, 1976. – Т.2. – Кн. 1.– с. 122-133.

Contact Information:

Prof., Dr Sc. Sopov Victor;

Prof. Dr Sc. Usherov-Marshak Alexander

Kharkiv National University of Civil Engineering and Architecture

Sumskaya str. 40

61002 Kharkiv

Ukraine

vsopov1959@mail.ru

Qoku, E., Freiberg/D, Bier, T. A., Freiberg/D

M.Sc Qoku Elsa, Institut für Keramik, Glas- und Baustofftechnik, TU Bergakademie Freiberg, Leipziger Str. 28, 09596 Freiberg

Calorimetry and XRD investigation of the influence of internal standards on the hydration kinetics of cement pastes

1. Introduction

The hydration of cement is the chemical reaction between the cement clinker components, calcium sulfate and water. It mainly consists of a sequence of dissolution and precipitation reactions by which hydration products are formed. The phase assemblage during hydration depends on the system thermodynamics and hydration kinetics. A particular importance is given to the first hours of hydration because of the changes in mineralogical phases which have a strong impact on the rheological and mechanical properties of the hydrating cement. A quantitative determination of the phase assemblage can be achieved by X-ray diffraction combined with Rietveld quantitative phase analysis. This method has been extended into *in-situ* XRD measurements as a very useful tool for the understanding of the hydration process. However such an analysis ignores the possibility of significant amorphous content which are the most abounded components of hydrating cement pastes as C-S-H (in the case of OPC), capillary water or AFm phases with a low degree of crystallinity. There have been many attempts to improve the analysis results and several methodologies have been proposed in order to obviate this problem and provide an indirect estimate of the X-ray amorphous content [1].

One of the most reported methods is the **internal standard** method [2]. The internal standard method is often used because of its relative simplicity. During the procedure the standard is measured directly with the sample and therefore treated under the same identical conditions. However if an internal standard is added to the cement, it is possible that this standard material will have an impact on the hydration of the cement and as consequence the accuracy of the results can be affected. The dilution of the cement, mixing heterogeneities, perturbation of the nucleation process, micro-

absorption problems (the mass attenuation coefficients of sample and standard should not differ significantly from one another) are issues which have to be taken into account. The studies related with such issues are rare and for this reason in the present paper the effect of different internal standards during the early age of hydration kinetics of cement pastes was investigated.

2. Experimental

Ordinary Portland cement (CEM I 42.5 R) and Calcium Aluminate Cement (Cement Fondu) by Lafarge Co. Germany was used in the present study. Different internal standards such as rutile TiO_2 (supplied by Kronos Titan), corundum Al_2O_3 (supplied by Albemarle Germany), calcium fluorite CaF_2 and Zinc Oxide ZnO_2 (supplied by Sigma-Aldrich) were used and the levels of substitution were 20/50 wt. % respectively. A fixed water to powder ratio w/p = 0.4 was used during all the study.

The hydration kinetic was investigated in terms of calorimentry measurements using an isothermal conduction calorimeter of a triple type produced by J. Kuzel [3]. The rate of heat evolution was monitored for 24 h.

X-ray diffraction patterns were measured with a X'PERT Pro MPDPW 3040/60 diffractometer from Panalytical with a fast PIXcel detector in order to check continuously the hydrate formation after mixing. Spectra were taken with Cu radiation (40 kV, 40 mA) in the range of 5°2θ to 50°2θ. The resolution was about 0.013° with an effective counting time of 19s per step. The detector was set to maximum active length (3.347°) and each spectrum was acquired in about 5 minutes.

3. Results and discussion

3.1 Influence of Internal standards on Ordinary Portland Cement

The heat release rate of pure CEM 42.5 R and CEM 42.5 R substituted respectively by 50 and 20 (*percent by weight*) wt. % internal standard are plotted in Figure 1. The dashes line represents the pure cement. The hydration kinetics of the systems containing internal standard differs significantly from the hydration kinetics of the pure

cement. For CEM 42.5 R substituted by 50 wt. % of internal standard the dilution effect is very pronounced. This effect is less pronounced as compared with the mixture containing 20 wt. % of internal standard and the amount of heat released from the pure cement and systems containing 20 wt. % of TiO_2 and CaF_2 are relatively close to each other. It is reported that the addition of TiO_2 accelerates the rate of hydration and increases the degree of hydration of C_3S at 12 and 24 hrs [4]. Additionally a significant change in the shape of all heat flow (except ZnO) curves is observed during onset of the deceleration period, especially when the mixtures contain 50 wt. % of internal standard. The deceleration period is related with the onset of a diffusion regime across a dense layer of C-S-H formed around the anhydrous grain and the growth of Monosulphate (AFm) phases. However this change in the deceleration period remains not well understood and the explanation requires further considerations.

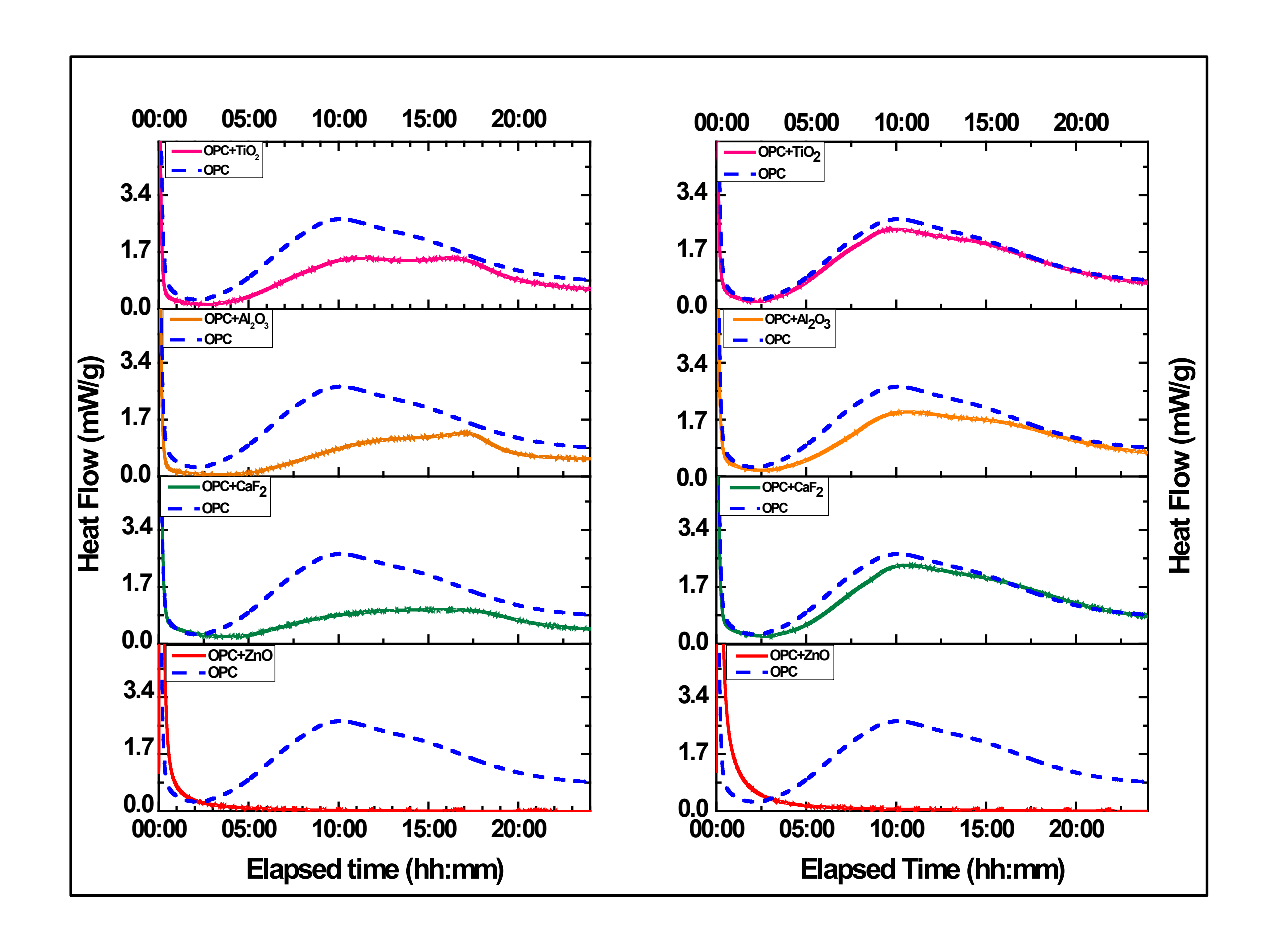


Figure 1: Heat flow curve of pure OPC (CEM 42.5 R) substituted by 50 wt.% (left) **and 20 wt.%** (right) **of internal standard**

Furthermore a significant change on the heat release in the grouped experiments is related with the addition of ZnO on pure cement paste. As shown in the depicted graphs for the systems of pure cement substituted by 20 or 50 *(percent by weight)* wt. % of ZnO the hydration process is strongly retarded as compared with the pure cement. The effect of zinc oxide has been investigated by different researchers. Fernandez Olmo et al. [5] demonstrated that ZnO has a huge impact on the setting time. ZnO retards the setting time in respect to that of the cement. It is also reported that the retardation of hydration of C_3S phase is due to an amorphous layer of $Zn(OH)_2$ formed during the hydration of this phase. Using X-ray diffraction (XRD) Hamilton et al. [6] announced that calcium zinc hydrate ($Ca[Zn(OH)H_2O]_2$) formed a protective layer which inhibited the hydration process.

The changes in phase evolution of such mixtures were further monitored and investigated by *In-Situ* X-ray diffraction. Figure 2 displays the onset time (the time when the first peak appears in an XRD pattern) of ettringite and portlandite formation for the considered series (the phase evolution of the system containing ZnO was not investigated). As shown in the graph the onset time of ettringite and portlandite formation for pure CEM 42.5 R occurs respectively after 6 and 5.2 hours. The substitution by 50 wt. % of TiO_2 and Al_2O_3 seems to accelerate by several hours the onset time of ettringite formation as compared with the pure cement paste.

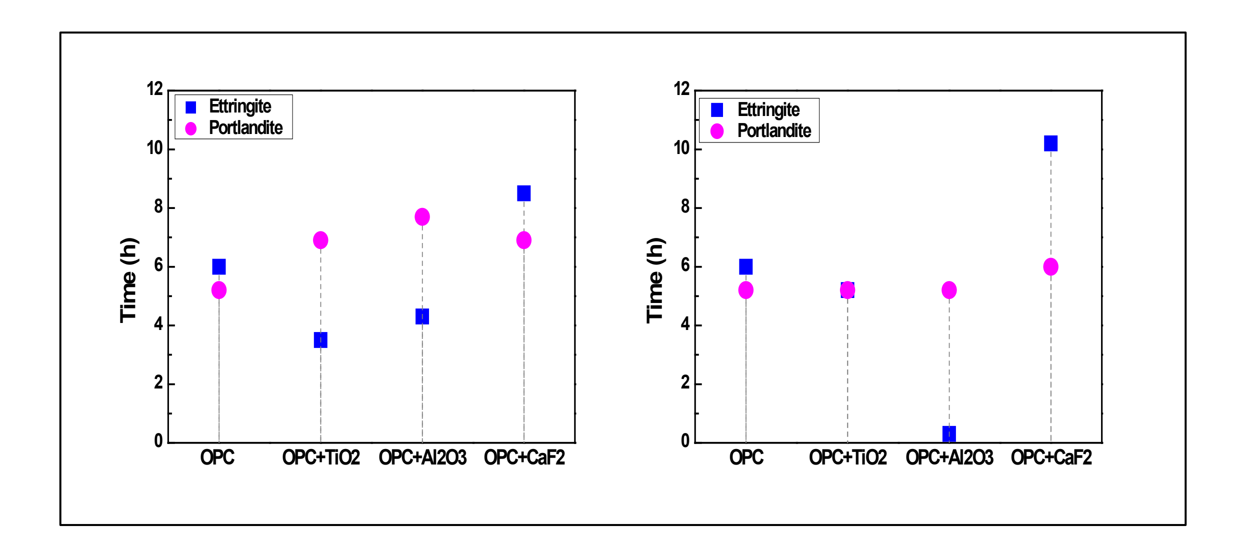


Figure 2: Onset time of Ettringite and Portlandite formation for CEM 42.5 R substituted by 50 wt.% *(left)* **and 20 wt.%** *(right)* **of internal standard**

Oppositely the substitution by 50 wt. % of CaF_2 retards the onset time of ettringite formation and ettringite appears initially after 8.5 hours. The onset time of portlandite formation as well differs from one system to the other and in each case a slight retardation is observed. In the system containing 50 wt. % of Al_2O_3 it is observed that the portlandite phase starts to form after 7.7 hours.

The systems of pure cement substituted by 20 wt.% of internal standard shows a different behavior of phase evolution, for instance the onset time of portlandite formation for the systems containing TiO_2 and Al_2O_3 seems to be the same as compared with the pure cement paste and in the system containing CaF_2 only a slight retardation is observed. Meanwhile in the systems containing Al_2O_3 and CaF_2 ettringite starts to form after 0.3 and 9.2 hours respectively, differing significantly from the pure paste.

3.2 Influence of Internal Standards on Calcium Aluminate Cement

The influence of internal standards was as well investigated on pure Calcium Aluminate Cement (Ciment Fondu) pastes and isothermal calorimetry was carried out. The levels of substitution were 20/50 wt. % for Al_2O_3, TiO2, CaF2, and ZnO respectively. The heat release rates for the given systems are plotted in Figure 3 and the dashes line represents the pure cement. The hydration kinetics differs significantly between the systems. The increasing substitution by 50 wt. % for each internal standard accelerates the nucleation of hydrates by several hours. Additionally TiO_2 as compared to the other standards seems to accelerate mostly the hydration. The amount of heat flow for the system containing Al_2O_3 and CaF_2 is comparable. In these systems the dilution effect as expected is very pronounced in contrast to the systems which contain only 20 wt.% of internal standard. The acceleration of hydration process is as well observed for the systems with a level of substitution of 20 wt. %, especially for the systems containing TiO_2 and Al_2O_3. Calcium Fluorite in this amount seems to not have much impact in the acceleration of the hydration kinetics as compared to the other internal standards. Interesting is the fact that ZnO has a total opposite effect on the hydration kinetics of Calcium Aluminate Cement as compared to the effect reported on Ordinary Portland Cement. As depicted in the below graphs only a slight acceleration of the hydration process is observed.

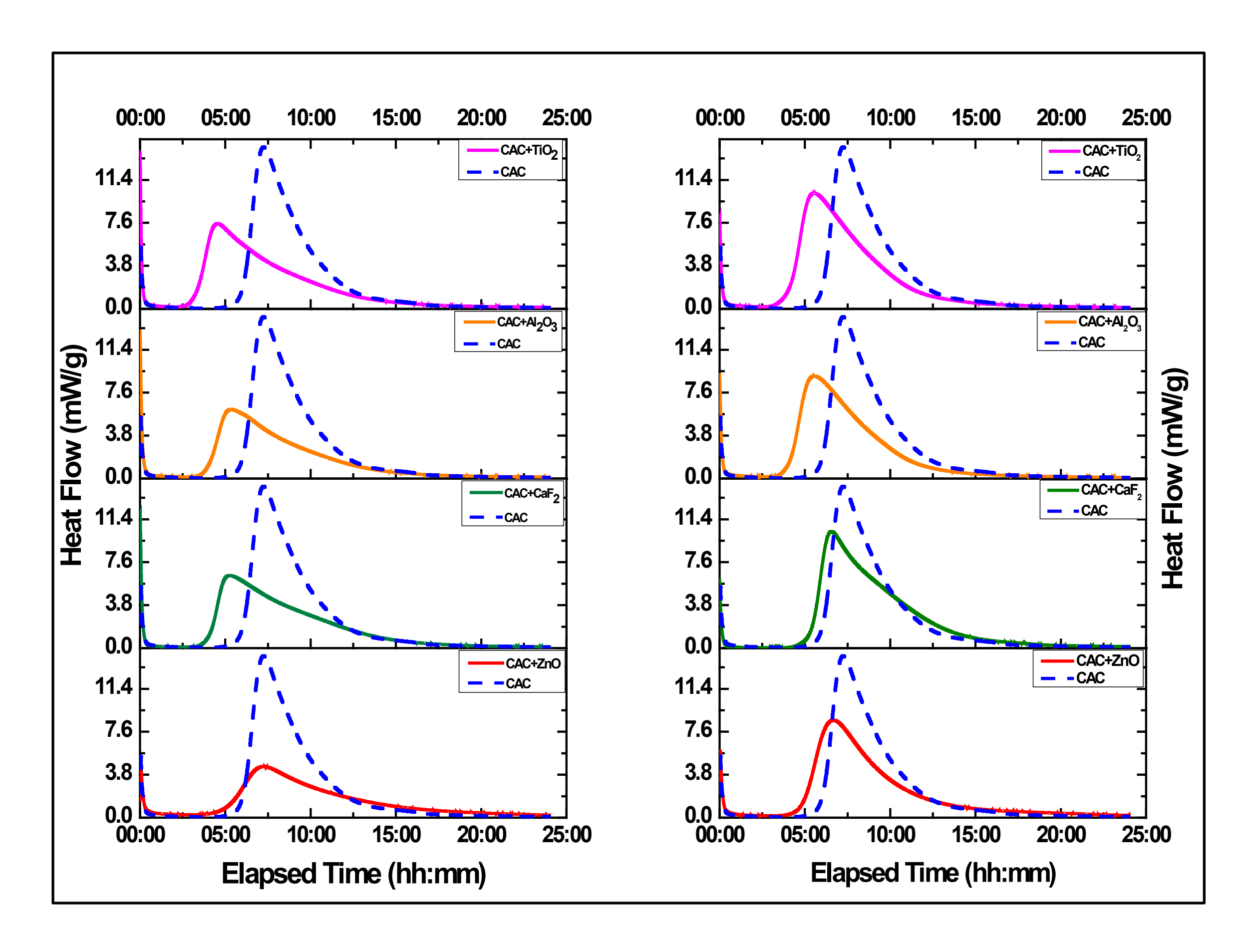


Figure 3: Heat flow curve of pure CAC (Fondu) substituted by 50 wt.% *(left)* **and 20 wt.%** *(right)* **of internal standard**

However, the change in phase composition of these systems was not further investigated.

4. Conclusions

The addition of an internal standard allows the estimation of the amorphous portion and possibly crystalline phases not detected by XRD. In the present case the effects of different levels of substitution as 20 and 50 wt. % of internal standards on pure cement pastes of OPC and CAC was investigated. From the calorimetry data we can conclude that the addition of internal standards significantly changes the hydration kinetics of such systems. As expected, the internal standards could act as nucleation sites. The increasing substitution by 50 wt. % for each internal standard accelerates the nucleation of hydrates by several hours and especially in the case of calcium aluminate

cement. For both systems substituted by 50 wt. % of internal standard the dilution effect was very pronounced.

In-situ X-ray diffraction allowed a more detailed investigation of OPC's system revealing several changes on the onset time of ettringite and portlandite formation, for instance for both levels of substitution CaF_2 and Al_2O_3 accelerate and retard, respectively, the onset time of ettringite formation. Meanwhile a substitution by 50 wt. % of TiO_2 strongly accelerates the onset time of ettringite formation. As a consequence we can assume that the aluminate reaction might be influenced by the addition of internal standards.

The mathematical consequences of the experimental approach for the internal standard method have been worked out by Westphal et al (2009) [7]. Westphal et al. concluded that the uncertainty of amorphous portions quantification depends on the amount of internal standard and the uncertainty increases with decreasing amount of amorphous portion. For low amounts of amorphous content in the sample (like OPCs) an amount 50 wt.% of internal standard was recommended, but from our study the use of this amount of internal standard and even lower substitution as 20% of replacement on hydrated cement pastes strongly affect the hydration kinetics and the phase evolution. As a consequence it is important to highlight that despite its simplicity and a less demanding process of application the internal standard method could lead to false quantification results.

Further experiments should be extended on the effects of internal standards on pure C_3S and C_2S.

References

[1] M. Schreyer, L. Guo, M. Tjahjono and M. Garland: Three approaches to total quantitative phase analysis of organic mixtures using an external standard. Journal of Applied Crystallography. (2011). 44, 17-24.

[2] De La Torre, A.G., Bruque, S., and Aranda, M. A. G.: Rietveld quantitative amorphous content analysis. Journal of Applied. Crystallography. 34, 196–202.

[3] J. Kuzel, J., 1984: Ein leistungsfähiges Wärmeleitungskalorimeter. TIZ-Fachberichte 108 (1).

[4] B.Y Lee, J.J. Thomas, M. Treager, and K.E. Kurtis: Influence of TiO_2 Nanoparticles on Early C_3S Hydration.

[5] Fernández Olmo I, Chacon E, Irabien A.: Influence of lead, zinc, iron (III) and chromium (III) oxides on the setting time and strength development of portland cement. *Cement and Concrete Research*, **31**(2001) 1213-19.

[6] Hamilton IW, Sammes: Encapsulation of steel foundry dusts in cement mortar NM Cement and Concrete Research, 29(1999) 55-61.

[7] Westphal, T., Füllmann, T., and Pöllmann,H: .Rietveld quantification of amorphous portions with an internal standard-mathematical consequences of the experimental approach. Powder Diffraction. 24, (2009)239–243.

Corresponding author:

M.Sc. Elsa Qoku Elsa.Qoku@ikgb.tu-freiberg.de

TU Bergakademie Freiberg, Institut für Keramik, Glas- & Baustofftechnik, Leipziger Str. 28, D-09599 Freiberg, Germany

Author Lessowik, W.S., Potapow, W.W., Alfimowa, N.I., Elistratkin, M.J., Wolodchenko, A.A.

Nanodisperse modificators for building material engineering*

1. Indroduction

Pores are integral parts of structure of composites on the basis of knitting hydration curing. In most cases, they have negative impact on properties of material. The exception can be considered artificially created cellular porosity which, due to bringing in the victim of durability, allows improving thermophysical indicators considerably.

The majority of elements of manufacturing techniques of dense cement blocks are directed on receiving the acceptable indicators of capillary porosity. It is a selection of composition, use of confining mixes, the water reducing additives, effective methods of consolidation, optimization of the modes of thermal treatment, etc.

These methods are the base allowing to receive the wide nomenclature of concrete, however, purposeful formation of a pore space for giving of the necessary properties of material with their help difficult. The reason is that they have too broad spectrum of activity, anyway, they have impact on all sets of properties. Thus improvement of one property leads to deterioration of others. Simple example of management of durability is due to change of an amount of water for example: reducing of amount of water, it is possible to increase durability having offered an placeability, and also decrease in durability as mix can't be mixed and laid.

The key to increase of functionality and efficiency of concrete is development of the tools allowing to form randomly a pore space. So, management of a cement stone of structure on micro and a nanolevel is possible due to application of nanodimensional additives. Theoretical base for search of ways of improvement of materials and new decisions Geonika (Geomimetika) [1], and also basic provisions of a technogenic metasomatoz channelizes scientific [2].

Serious problem of broad use of nanomodifiers is complexity from receiving and high cost. However, there are also natural sources of this product. These are geothermal sources (figure 1). In Russia on the basis of experiments with separaty Mutnovska and Pauzhetska geoPP (the Southern Kamchatka) it was developed a number of methods of extraction of silicon dioxide: with input of coagulants, flokulyant, low-temperature concoction and with use of membrane filters [3]

2. Experimental program
2.1. Raw Materials

Colloidal particles of silicon dioxide are formed in hydrothermal solution as a result of a number of consecutive physical and chemical processes. Initial concentration of silicon dioxide depends on temperature at which chemical balance of water with aluminosilicate minerals of breeds of high-temperature hydrothermal system is established. At a temperature of 250…350°C general content of dioxide of SiO_2 silicon in water practically corresponds to solubility of quartz - 500-700 mg/kg, silicon dioxide in solution is mainly in a type of molecules of orthosilicic H_4SiO_4 acid.



Figure 1 – Geothermal location

After the ascending filtration in breeds or rise on a surface in production wells of geoPP because of pressure drop, temperature and transition of part of solution to a steam phase becomes supersaturated concerning solubility of amorphous silicon dioxide. The general content of silicon dioxide in solution reaches thus 700-1500 mg/kg. Supersaturation of solution is a driving force of reaction of polycondensation of molecules of silicon acid with education the silicone of communications and partial dehydration.

The main characteristics of the nanopowder received from solution of wells of the Mutnovsky field are presented in the table 1 [3].

Table 1 – Physical and chemical characteristics oxide of the silicon besieged from hydrothermal solution

Characteristics oxide of the silicon	Test method	Property value
Pour density	gravimetric method	220-350 kg/m^3
Doping density	hydrochemical titration	sum Ca, Al, Fe – no more than 0,6 weight.%
Coefficient of reflection of light by surface	Spectrophotometric analysis: wave-length of light - 400-760 nm	95-98 %
Mean diameter	low-temperature of nitrogen adsorption	12-16 nm
Specific surface	method of BET	up to 300 000 м^2 /kg
Porosity	low-temperature of nitrogen adsorption	0,8-1,1×10^{-3} м^3 /kg
Concentration of superficial hydroxyl groups, 200°C	thermogravimetry	4,9 OH/nm^2
Concentration of internal silanol groups, 200°C	thermogravimetry	3,39 OH/nm^2

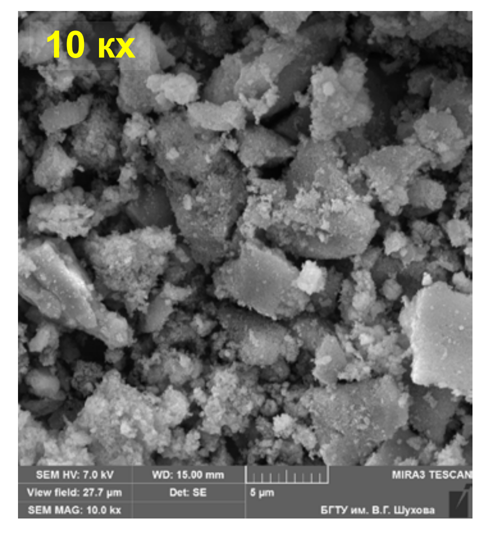
As the knitting substance the portland cement of TsEM I 42,5H of production of JSC

Belgorodskiy cement was applied to receiving concrete (Belgorod). On its basis by a grinding with the plasticizing additive of "Poliplast PRIMIUM" made the composite knitting. Crushing was made in a vibromill to a specific surface of 600 sq.m/kg.

As filler when receiving fine-grained concrete the enriched elimination of crushing of a quartzitic sandstone of the Lebedinsky field (The Belgorod Region) was applied. The main physicomechanical characteristics are presented in table 2.

Table 2 - Physicomechanical characteristics of filler

Name of an value	Screening of crushing KVP
Gradation factor	4.72
Poured strength in noncompacted condition	1520 kg/m^3
Poured strength in compacted condition	1590 kg/m^3
Correct strength	2680 kg/m^3
Cavitation	47,8%
Water requirement	6,5%
Cement requirement	0,520



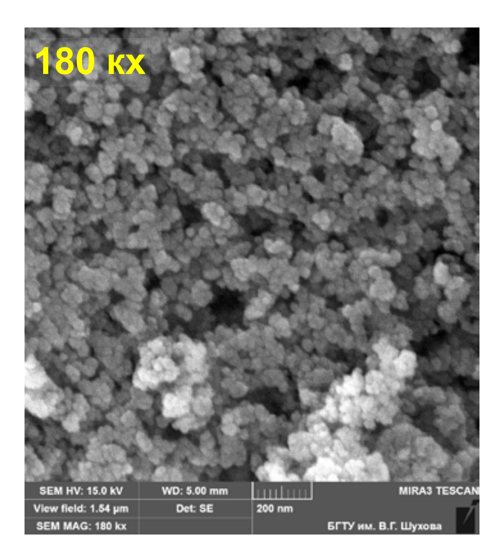


Figure 2 – Nanodisperse powder of geothermal fields

2.2. Experimental Process

For an assessment of efficiency of the nanomodifier operation, at the first stage the influence of its dosage on activity of a portland cement, composite knitting and the speed of their curing activity was studied.

Nanodisperse powder was included into a water phase before a mix gauging within 0,001% up to 0,1-0,2% of the mass of the knitting. Uniformity of distribution of particles of powder in volume of liquid was reached by means of ultrasonic processing. Tests of

samples were carried out on durability at a bend and at compression. Results are presented in tables 3 and 4.

Table 3 – Influence of a dosage of the nanomodifier on durability at compression of samples of fine-grained concrete on a portland cement.

Age of samples, twenty-four hours	Quantity of adding nanodisperse silica, mass. % regarding of cement			
	0	0,001	0,1	0,2
3	32	41,6	39,5	42,3
7	40,8	52,9	48,3	54
28	50,9	65,8	63,4	66,2

Table 4 – Influence of a dosage of the nanomodifier on durability at compression of samples of fine-grained concrete on the composite knitting

Age of samples, twenty-four hours	Quantity of adding nanodisperse silica, mass. % regarding of composition knitting			
	0	0,001	0,01	0,1
3	48,5	77,1	89,1	91,5
7	61,2	95,4	101,2	103,6
28	73,4	118,3	120,8	124

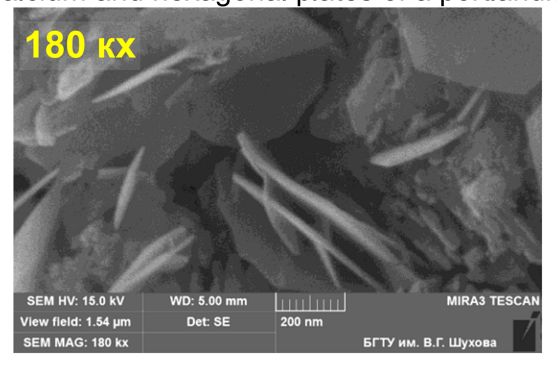
On the second stage with use of local mineral raw materials, the composite knitting and nanodisperse modifier in a rational dosage fine-grained concrete were received. Structures and properties of concrete are presented in table 5.

Table 5 – Strength indicators of fine-grained concrete with a nanomodifier additive

№	Material consumption on 1 m^3						Compression strength, MPa	Bending strength,MPa	Prism strengt, MPa	Coefficient of elasticity
	Bonding material, kg			Screening of crushing KVP	Sand	Water, l				
	Cement	Plasticizer	Nanoaddition							
1	710	–	–	1540	–	262	47,1	5,3	36,2	31,4
2	710	–	–	1150	390	273	51,3	6,1	39,4	34,2
3	710	2,13	–	1540	–	224	85,2	8,6	65,5	56,8
4	710	2,13	–	1150	390	257	93,7	10,4	72	62,5
5	710	2,13	0,071	1540	–	180	120,8	11	92,3	80,5
6	710	2,13	0,071	1150	390	210	130,5	13,4	100,4	87

3. Results and discussion

Introduction of nanodisperse powder to cement system allows to increase activity of a portland cement to 65,8 MPa. Durability gain at introduction of NDP is explained by improvement of structure of a cement stone. The analysis of a microstructure (figure 3) showed that the cement stone with an optimum dosage of the nanomodifier differs in more dense matrix consisting mainly of the low-main hydrosilicates of calcium while the cement stone without additive is presented by more high-basic hydrosilicates of calcium and hexagonal plates of a portlandit [4].



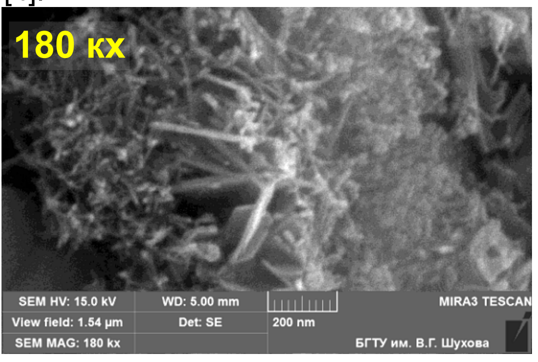


Figure 3 – A microstructure of a cement stone (at the left), with a nanomodifier additive (on the right)

Experiments showed that introduction of nanodisperse powder in number of 0,01% optimizes structure of the cement stone composite knitting leads to substantial increase of its activity to 120,8 MPas. Nanodisperse powder reacts with hydroxide of the calcium released at hydration of a portlandtsement, thus hydrosilicate of calcium of the second generation is synthesized. Very high specific surface of NDP promotes more effective and fast reaction. At appropriate dispersion of one thousand jet spherical microparticles surround each grain of cement, condensing a cement stone, filling emptiness with strong products of hydration and improving coupling with fillers.

The effect of filling of a time of hydrosilicate of calcium of the second generation promotes considerable reduction of capillary porosity and permeability of concrete. Actually impenetrable concrete can be received at the moderate content of powder and rather low maintenance of a usual portlandtsement. It should be noted generality of the additive as dispersions influencing tiksotropny properties of system through change of extent of structural elements chains and their transition at contact interactions to spatial frame cells. This condition corresponds to the minimum values of an interphase tension at the maximum development of boundary surfaces that assumes existence of a large number of pointed coagulative contacts up to creation of extremely filled system in which collective transition to coupling in a near order causes sharp hardening [5, 6]. Such stage of hydrate formation with a kolloidation of silica particles at the expense of which formed spatial packings, leads to self-reinforcing of the hardening cement system of a composite. In general, the considered additive is the highly effective modifier of structure of concrete as the composite material received on the basis of high technology.

4. Conclusions

Use of the considered nanomodifier allows to reach a number of positive effects:

1. At the expense of a big specific surface (from 50 to 500-1000 sq.m/g) nanoparticles of SiO_2 intensify reactions of hydration of silicates of calcium and formation of hydrates of C-S-H. Input of cement of quantity of nanoparticles, rather small on weight, is led to

emergence in system by cement-sand-water additional, considerable on the area, reactionary active surface.

2. Participation of nanoparticles of SiO_2 in the reactions leading to formation of particles of C-S-H promotes decrease in the maintenance of the free $Ca(OH)_2$ which is negatively influencing durability of concrete.

3. The quantity of the fine-sized, well crystallize of particles of C-S-H, $Ca(OH)_2$ and aluminosilicate that promotes improvement of strength indicators increases.

4. Input of nanoparticles has impact on volume proportions of three kinds of C-S-H of gel with a high, ultrahigh and low density, raising a volume fraction of kinds of gel with a high density and, thus, concrete durability.

5. Nanoparticles improve structure of a contact zone of units that promotes increase of adhesion of a stone to filler.

**This article was prepared as part of the research project RFBR №14-41-08006 «Development of methodology for the design of fine grain textile fiber concrete on the basis of the man-made sand Belgorod region».*

References

[1] Lesovik V. S. Geonika. Subject and tasks. Belgorod, 2012.

[2] Lesovik V. S. Factorial metasomatism in construction materials science//The International collection of scientific works "Construction materials – 4C: composition, structure, state, properties". Novosibirsk. 2015. Page 26-30.

[3] Potapov V. V., Trutnev N. S., Gorbach V. A., Generalov M.B., Romanova I.A. Receiving nanopowders oxide of silicon from natural geterothermal solutions.//Chemical technology. 2009. T. 10. No. 12. Page 712-719.

[4] Trunov P.V., Alfimova N. I., Lesovik V. S., Potapov V. V., Shadsky E.E. On the question of use of volcanic raw materials of Kamchatka as a mineral additive//the herald of the Belgorod state technological university of V. G. Shukhov. 2014. No. 4. Page 84-89.

[5] Ginzburg A.V., Lesovik V. S., Potapov V. V., Kazlitina O. V. To a problem of management of processes of structurization of concrete on the composite knitting. /In the collection: Scientific and engineering problems of construction and technological utilization of technogenic waste/ Belgorod state technological university of V.G. of a Shukhov. Belgorod, 2014. Page 89-92.

[6] Potapov V. V., Kashutin A.N., Ostrikov A.V., Shalaev K.S., Gorev D. S. Application of liquid nanoadditives of SiO_2 for improvement of characteristics the border products//Herald of the Kamchatka state technical university. 2014. No. 27. Page 17-25.

Autors:

Doctor of Engineering Sciences
Valery Stanislavovich Lesovik naukavs@mail.ru
BSTU Belgorod
Kostyukova, 46
308012, Belgorod, Russia

Potapov Vadim Vladimirovich vadim_p@inbox.ru
NIGTTS DVO RSA,
683002, Petropavlovsk-Kamchatsky, Russia

Cand. of Technical Sciences, A.A. Wolodtschenko alex-0904@mail.ru
Belgorod Shukhov State Technological University
308012, Russia, , Belgorod, Kostyukov str., 46.

Tang, P., Munuswamy, T., Florea, M.V.A., Brouwers, H.J.H.

Internal chloride binding and leaching behaviour in mortars regarding to blended binders

1 Introduction

The immobilization of waste material using cementitious binders is a significant way of reducing the potential pollution risk from the waste material to the environment [1,2]. Moreover, after immobilization in an appropriate way, the modified waste material can be reused in a suitable place which is of economic benefit [3]. Municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ash is a solid by-product of waste-to-energy plant, containing various contaminants which are harmful to the environment [4]. According to our previous study [5], the bottom ash from two of the incineration plants in the Netherlands contains too high levels of several heavy metals and salts (such as copper, antimony, and chloride, etc.). In order to study how the immobilization with different binders works on the binding of contaminates, which can provide further information for the immobilization of MSWI bottom ash, the binding of the chloride is chosen to be investigated firstly. As the current study on chloride binding capacity mainly use the chloride diffusion test, which is not very closely related to the method used for quantifying the leaching behaviour of the waste materials, such as column leaching test [6] or shaking test [7]. Hence, in this study the shaking test on the crushed mortar is performed and the chloride is added during the mortar mixing as an internal chloride source. Previous research shows that ground granulated blast furnace slag (GGBS) and coal fly ash have a positive influence on the resistance of chloride penetration due to their pozzolanic properties [8–10]. Therefore, in this study, GGBS and fly ash are chosen to be blended with Ordinary Portland cement (OPC). The design of the experiment is shown in Section 2.

2 Test methods

The cement used is CEM I 42.5 N (ENCI HeidelbergCement, the Netherlands), and the water to cement ratio is 0.5. Standard sand with a particle size under 2 mm is used. The water with 10% NaCl is added during the mixing of mortar as internal chloride source. Mortar samples are prepared according to EN 196-1 [11] (labelled as R1). For the second batch, 40% Ground granulated blast furnace slag [12] (GGBS, provided by ENCI B.V., the Netherlands) is used as cement replacement and 15% cement is replaced by fly ash [10] in batch 3 (labelled as R2 and R3, respectively). The flowability of the fresh mixed mortar was determined using the flow table test according to EN 1015-3 [13]. The freshly mixed mortars are cast in prism moulds (40 mm × 40 mm × 160 mm), after 24 hours the mortars are demolded and cured in water. The strengths of the mortars after specific curing ages are tested.

The mortars are crushed under 4 mm and 1 mm (labelled as R and R-P), and then shaking test are performed on the crushed samples following EN 12457-2 [7], the liquid to solid ratio is 10 l/kg, and the duration is 24 hours. After the shaking, the liquid is extracted through vacuum filtration. The chloride content in the leachate is determined using the titration method and silver nitrate is used as indicated solution. Three shaking samples are prepared for each batch, and the chloride concentration in each extracted liquid is obtained as average value of three testing samples from each liquid.

3 Results and discussion

It is shown in Table 1 that the flowability of the mortar is slightly influenced by replacing cement with GGBS and fly ash, however, this change is not very obvious. This result is in line with the finding in [14,15].

Table 1. The flowability (cm) of the freshly mixed mortars

R1	R2	R3
18.9	19.9	18.3

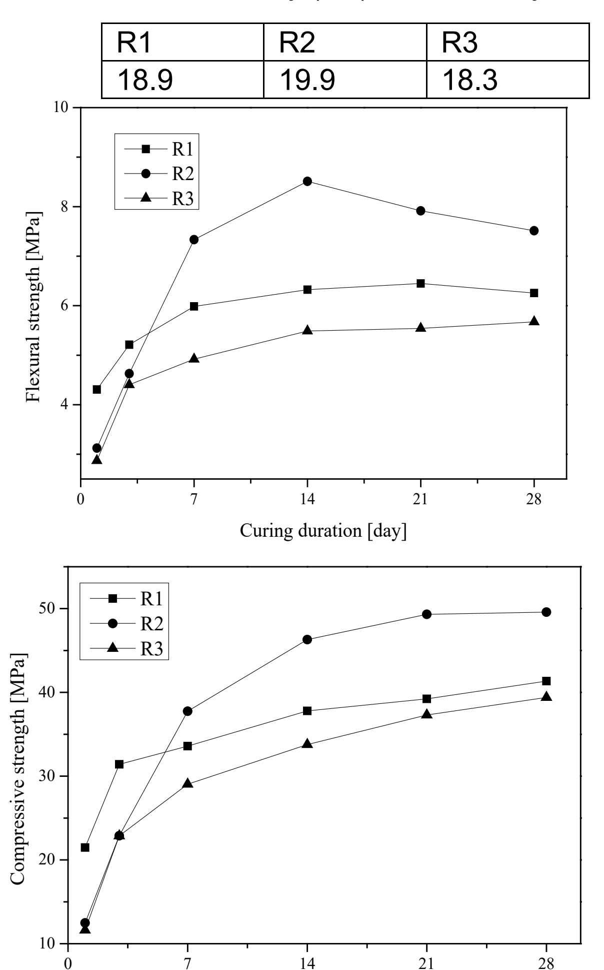


Figure 1.The flexural (left) and compressive strengths (right) of the hardened mortars after different curing ages

The flexural and compressive strengths of the hardened mortars are shown in Figure 1. It can be seen that R1 has highest flexural and compressive strength at early age, R2 have similar value as R3 and R3 has the lowest values, especially for the first day strength. The strengths of R1 and R3 are increasing with the curing ages, and R3 has always lower strengths than R1. Similar result is found in [15]. However, the strengths of R2 increase dramatically after 3 days compared with R1 and R2. Additionally, R2 has higher strengths than R1 and R2 after 7 days curing [15] . After 28 days, the compressive strength of R2 and R3 reach 120% and 95% of that of R1. The lower strengths of R2 at early age is due to the fact that the pozzolanic reaction develops slowly and depends on the amount of calcium hydroxide available during the cement hydration [16]. At early age, there is not

enough calcium hydroxide for the reaction of GGBS, hence, the strength of the mortar mainly attributes to the hydration of cement. The lower early age strength and slow development of R3 strength is firstly due to the fact that the lack of sufficient quantities of calcium hydroxide at early age of cement hydration, and secondly the accumulation of the reactive silica in the fly ash particles prolong the reaction procedure [17]. Hence, the strength of R3 is gradually closer to the strength of R1 along with the increasing of curing age.

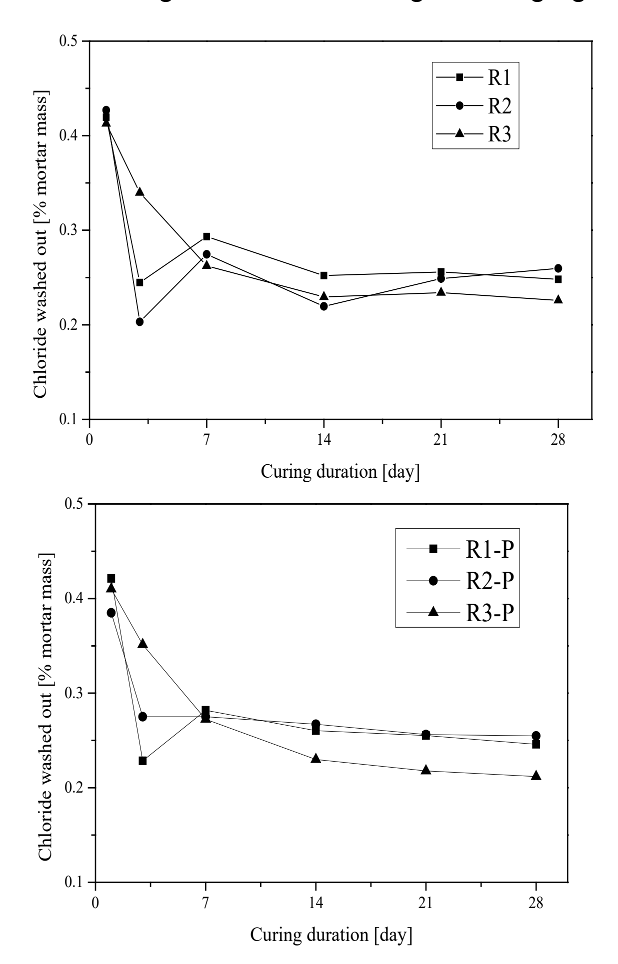


Figure 2. The leaching properties of the chloride from the hardened mortars after different curing ages

Figure 2 shows the amount of chloride washed out from the hardened mortars after different days of curing. It can be seen that the amount of chloride washed out from all the mortar samples is decreasing with the increasing curing age for R1, R2 and R3. At early age, the amount of chloride washed out in R1 and R2 has a sharp decrease; after 7 days curing, the amount of chloride leached out has slight decrease, and close to stable state. The similar chloride leaching behaviour of R1 and R2 can be explained as that: the GGBS reaction can produce additional amount of CSH gel which generate more available surface for absorbing chloride [8], however, this absorption is very weak. During the shaking test on the crushed samples, the physically bound chloride on the hydrates can be washed into the liquid. It is also noticed that the comparison between samples crushed below 4 mm and 1 mm in each batch, did not show very significant differences, the obtained values are very close. This phenomena further confirms the find in [9] which claim that the improvement of GGBS concrete on the chloride penetration resistance is

more due to that change of transport properties than the binding of GGBS. For R3, the leached out of chloride is decreasing in a very steady trend until 14 days curing, after that the decrease is much slight. Additionally, the chloride amount leached out from R3 after 7 days curing is always lower than that of R1 and R2. As is known that the chloride exists in concrete in three way: as free chloride, as physically bound chloride on the hydrates, and as chemically bound chloride [9]. During the shaking test, the free chloride is easy washed into the liquid, and the physically bound chloride can be totally or mostly washed into the liquid, thus the chloride left inside the solid is the chemically bound chloride or some physically bound chloride. By comparing the chloride amount in the solid after washing, we can briefly figure out how much chloride is chemically bound in the solid. It seems that the fly ash has better chemically binding of chloride than that of GGBS in long term curing. Therefore, it can be concluded that though mortars with GGBS have higher strength, fly ash mortars have better chemically binding of chloride and comparable strength with mortar without fly ash. Hence, based on the results obtained it is of interest to study the immobilization of the contaminants in the waste materials by binders through generating a denser microstructure or chemically bonding in investigated objects which contain waste materials (cube, pellet, etc.) using GGBS and fly ash as partial cement replacement.

4 Conclusions

- The replacement of 15% and 40% cement by fly ash and GGBS has a slight influence on the flowability of the mortar.
- The flexural and compressive strengths of the mortar with fly ash and GGBS are lower than that of R1 at early age. After 7 days, the strengths of the GGBS are higher than R1; and after 28 days the compressive strength of R2 is 120% of the R1. The strengths of R2 is continuously growing, and getting closer to that of R1 after 28 days (95% of R1).
- The leached out chloride from the hardened mortars has similar trend, the amount of chloride washed out is decreased with the increase of the curing age. The leaching behaviour of chloride from R and R-P is very similar for R1, R2 and R3 samples. R3 has better chloride leaching resistance than R1 and R2.

Reference

[1] Q.Y. Chen, M. Tyrer, C.D. Hills, X.M. Yang, P. Carey, Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: a review., Waste Manag. 29 (2009) 390–403.

[2] F. Jin, A. Al-Tabbaa, Evaluation of novel reactive MgO activated slag for the immobilisation of zinc, 34th Annu. Cem. Concr. Sci. Conf. 117 (2014) 285–294.

[3] R. Cioffi, F. Colangelo, F. Montagnaro, L. Santoro, Manufacture of artificial aggregate using MSWI bottom ash., Waste Manag. 31 (2011) 281–8.

[4] H. a van der Sloot, D.S. Kosson, Hjelmar, Characteristics, treatment and utilization of residues from municipal waste incineration., Waste Manag. 21 (2001) 753–65.

[5] P. Tang, M.V.A. Florea, P. Spiesz, H.J.H. Brouwers, Characteristics and application potential of municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ashes from two waste-to-energy plants, Constr. Build. Mater. 83 (2015) 77–94.

[6] NEN 7383, Uitloogkarakteristieken -Bepaling van de cumulatieve uitloging van anorganische componenten uit poeder- en korrelvormige materialen met een vereenvoudigde procedure voor de kolomproef - Vaste grond- en steenachtige materialen, (2003).

[7] EN 12457-2:2002 Characterisation of waste-Leaching-Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges-Part 2: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 4 mm (without or with size re, (2002).

[8] R. Luo, Y. Cai, C. Wang, X. Huang, Study of chloride binding and diffusion in GGBS concrete, Cem. Concr. Res. 33 (2003) 1–7.

[9] V. Bouteiller, C. Cremona, V. Baroghel-Bouny, A. Maloula, Corrosion initiation of reinforced concretes based on Portland or GGBS cements: Chloride contents and electrochemical characterizations versus time, Cem. Concr. Res. 42 (2012) 1456–1467.

[10] T. Simčič, S. Pejovnik, G. De Schutter, V.B. Bosiljkov, Chloride ion penetration into fly ash modified concrete during wetting–drying cycles, Constr. Build. Mater. (2015).

[11] EN 196-1, Methods of testing cement — Part 1: Determination of strength, 2005.

[12] X. Gao, Q.L. Yu, H.J.H. Brouwers, Properties of alkali activated slag–fly ash blends with limestone addition, Cem. Concr. Compos. 59 (2015) 119–128.

[13] EN 1015-3 Methods of test for mortar for masonry-Part 3: Determination of consistence of fresh mortar (by flow table), (2007).

[14] R. Siddique, R. Bennacer, Use of iron and steel industry by-product (GGBS) in cement paste and mortar, Resour. Conserv. Recycl. 69 (2012) 29–34.

[15] H. Zhao, W. Sun, X. Wu, B. Gao, The properties of the self-compacting concrete with fly ash and ground granulated blast furnace slag mineral admixtures, J. Clean. Prod. 95 (2015) 66–74.

[16] A. Oner, S. Akyuz, An experimental study on optimum usage of GGBS for the compressive strength of concrete, Cem. Concr. Compos. 29 (2007) 505–514.

[17] S.A. Barbhuiya, J.K. Gbagbo, M.I. Russell, P. a. M. Basheer, Properties of fly ash concrete modified with hydrated lime and silica fume, Constr. Build. Mater. 23 (2009) 3233–3239.

Authors:

MSc. Pei Tang p.tang@tue.nl
Eindhoven University of Technology

De Rondom 70, 5612AP, Eindhoven

K. Kochova, K. Schollbach, H.J.H. Brouwers

Use of alternative fibres in Wood Wool cement boards and their influence on cement hydration

1. Introduction

Wood wool cement boards (WWCB) were developed in the 1920s and have been used since then as building materials [1]. Uses have focused primarily on the advantages of these composites: resistance to decay and insects, good acoustical and thermal insulating properties, low density from 300 to 500 kg/m^3 [1]. WWCB are mostly used in parking decks, basement ceilings, floor units, loft conversion, timber frame construction, as sound barriers and for acoustic absorption [2].

The most used wood for creating WWCB is spruce and poplar wood, obtained from regional forestry. Spruce wood is classified as a soft wood and poplar wood is classified as hard wood [3]. Binder is generally ordinary Portland cement, but $MgSO_4$ and caustic calcined magnesia (Sorell cement) can be found as a binder as well. Due to the reduction of price and economic benefits additives, such as lime can be used [2].

The use of wood particles in cement has increased rapidly over the past decade, primarily because of improvements in process technology, economic factors and increased concerns sustainability, renewability and recycling of wood and less consumption of cement [4].

Moreover, large amounts of organic and inorganic waste are generated around the globe from various human activities, such as producing electricity or food (rice husk, wheat straw, bagasse) and the demolition of old structures (buildings, railways) [5,6]. WWCB offer a good opportunity to replace wood and cement with waste products. Cement can be replaced with fly ash, rice husk ash and wood can be replaced with organic waste fibres, like coconut fibres, rice straw, oil palm fibres or fibers intended directly for processing such as hemp or jute [7]. In this way, new sustainable WWCB can be created with economic benefits by taking advantage of waste products.

The production process of WWCB is shown in Fig. 1. An important part of the WWCB production is minimizing the influence of sugar in the wood on cement hydration. For that reason the raw material (wood) is stored in the form of 2 m long logs for 6 - 12 months, depending on the climatic conditions. The next step is to cut the wood to pieces in 50 cm. These blocks are processed on planning machines to get wood wool approximately 1 - 3 mm in width, 0.1 - 0.5 in thickness and 25 cm in length. Then the wood wool is mixed with cement at a ratio of approximately 0.4 to 0.75 by weight [1]. The water:cement ratio is around 0.5 to 0.8. Before the wood wool is mixed with cement, it is wetted in a salt solution. After the mixing process the wood wool is poured into a mould and concrete weights are placed on the stacked moulds to compress them. The filled moulds are dried between 12 and 24 hours and demoulded. The finished boards pass through a dryer again, which removes the moisture from the surface and the boards are cut to the required format. Pigment can be added as per the customers specifications [2].

The main problem for production of wood cement composites, such as WWCB, is the incompatibility between cement and organic fibres, due to the carbohydrates in the fibres which may hinder or stop the hydration of cement. The biggest influence can be sucrose, glucose, fructose [8]. These components are soluble especially in an alkali

environment and react with the cement paste to slow down hydration. This can cause lower mechanical strength of wood cement composites compared to the neat cement. Nevertheless, not all types of carbohydrates have the same effect. Glucose and sucrose are observed to have the biggest inhibitory influence. Sucrose has a greater retarding effect than glucose at the same concentration. The quality and quantity of the leached carbohydrates depend on the type of wood fibres and their growing condition. They need to be investigated to fully understand the compatibility of cement with wood and organic fibres in order to produce wood wool cement boards with new fibres alternatives [8,9,10].

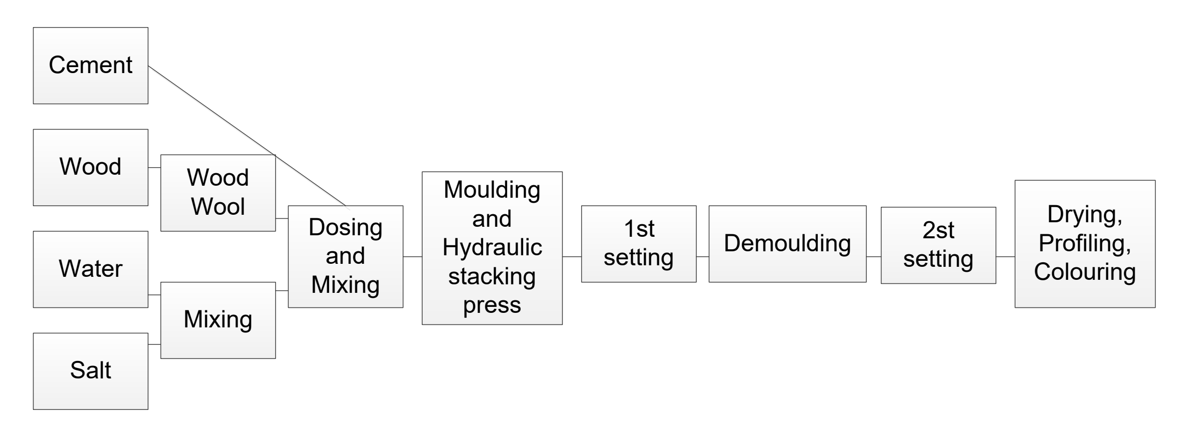


Fig. 1: Production process of WWCB

This paper presents the current research situation in wood wool cement boards. The purpose is to summarize the applicability of alternative materials for the production of WWCB and the influence factors and assessment methods of wood cement compatibility.

2. Alternative materials for the production of WWCB

Worldwide lignocellulose waste has three main sources: agricultural by-products, wood waste from construction/demolition and waste from the wood processing industry [5,7].



Fig. 2: Organic fibres – from left to right spruce wood, rice fibres and coconut fibres

In the agricultural industry a considerable quantity of waste is generated. The waste contains different parts of the plant, such as wheat straw, rice straw and husk, sugarcane bagasse, coconut husk and many parts of the oil palm like fibres or shells [5]. For example, production of cereal straw is around 2 billion tons worldwide [11].

Wheat is one of the major cereals grown in the world. Nowadays, worldwide production is about 709 million tons per year [5]. Due to this fact, the material is an attractive

possibility for producing new products. Wheat straw and wood materials contain almost equivalent amounts of cellulose, but the hemicellulose content is higher and the lignin content is lower in wheat in comparison to wood [12], as can be seen in Tab. 1. Replacement of wood with the aid of wheat straw is feasible due to the size, shape and mechanical characteristics of wheat straw. The application of wheat straw in wood wool cement boards may be a problem due to the higher hemicellulose content which can be responsible for an increased retarding effect on cement hydration. Another problem is the higher water absorption compared to poplar or spruce wood. However, accelerated processing techniques can help with the cement reactions [5,11,13].

Rice is as important as wheat. Worldwide generation is about 673 million tons [5]. Rice provides two types of waste, rice straw (Fig. 2) and rice husks. Both materials are used in different ways. Rice straw is mainly used as a replacement for wood in wood wool cement boards [5,13]. However, rice husks contain high levels of silica and the ash, rice husk ash (RHA), can be used as a supplementary cementitious material to replace cement. The use of RHA can bring benefits; firstly as an cement replacement in wood wool cement boards product and secondly, it has been shown to improve durability of the final product [5].

Coconut husk fibres (Fig. 2) are located between the husk and outer shell of the coconut. The fibres have a relatively low cellulose content and a high lignin content as shown in Tab. 1. These fibres are very resistant and durable. Nevertheless, the pre-treatment (boiling and washing) of fibres is important before their application [5,13,14].

Sugarcane bagasse is produced after extraction of juice from the sugarcane. It is composed of about 50% fibres, 30% pith including moisture and about 20% soluble solids [5] (Tab. 1.).

Oil palm trees have a production life about of 25-30 years and each tree generates about 500 - 600 kg waste (fibre, shells and pulp). This waste material can be used in different ways – for example for energy production, and subsequently the ash can be used for road constructions or fertiliser. A new way to take advantage of the fibres and ash is to create boards [5].

Table 1:
Chemical composition of some natural fibres

Fibres	Cellulose (wt%)	Hemicellulose (wt%)	Lignin (wt%)
Wheat straw	38-45	15-31	20-20
Rice straw	41-57	33	8-19
Rice husk	35-45	19-25	20
Coconut husk	32-43	0,15-0,25	40-45
Sugarcane bagasse	55,2	16,8	25,3
Oil palm	65	-	29
Spruce wood	40-45	20-30	20-30
Poplar wood	42	17	19

3. Cement compatibility

3.1. Wood cement compatibility factors

Compatibility or incompatibility between organic fibres and cement is linked to the soluble carbohydrates, which are found to hinder or stop the hydration of cement. The critical compounds are sugar and starch, but not all types of sugar or starch have the same inhibitory effect [8], as can be seen in Fig. 3. The graph shows the addition of 1 wt% of sucrose, glucose, fructose, cellulose or lignin to the cement paste (CEM 52.5R) with a w/c ratio of 0.5. During the first five days no hydration is visible for the samples prepared with sucrose, glucose, fructose. The effect of lignin is less pronounced while cellulose has no measurable effect.

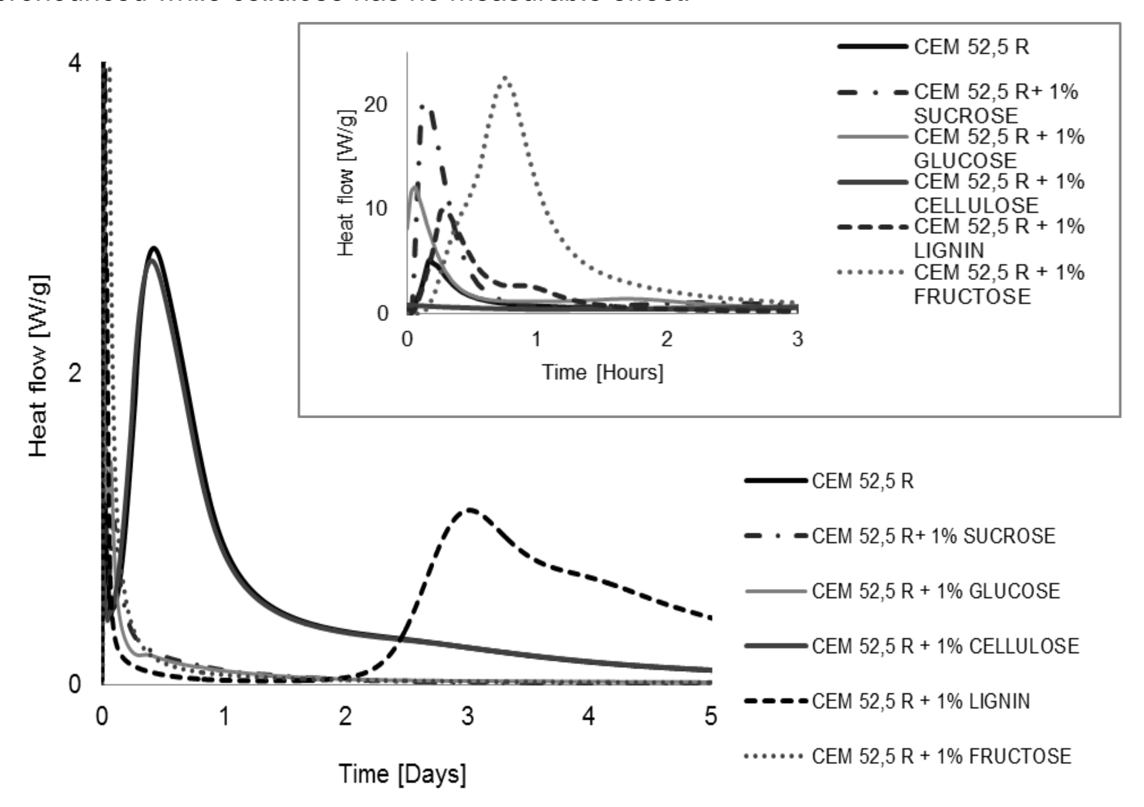


Fig. 3:
The effect of 1% sucrose, glucose, fructose, cellulose and lignin on the hydration of cement measured using isothermal calorimetry

Several studies [10,15,16] have shown the effect of carbohydrates on the hydration of cement paste. Juenger and Jennings [15] compared cement with 1% sugar and cement without sugar using calorimetry. They found that an addition of 1% of sugar to the cement paste causes the retarding of cement hydration for several months. Bishop and Barron [10] presented cement hydration inhibition with sucrose and lignosulfonate (products from the production of wood pulp). Both materials stopped cement hydration, but each material acted through a different mechanism. Sucrose acted through nucleation poisoning/surface adsorption while lignosulfonates involved the formation of a semipermeable layer on the cement grains. Peschard et.al. [16] have shown effects of polysaccharides (starch ether, native starch, white dextrin) on cement hydration. This study indicated that a strong modification of cement hydration. C_3A hydration was restricted to the growth of hydrates and not to nucleation.

Several methods exists to improve the compatibility between wood and cement, for example pre-treatment of wood or addition of cement set accelerators (metal salts). Pre-treatment is meant to remove soluble carbohydrates before mixing cement with wood. Hot or cold water and NaOH solution is used [8]. In the production of WWCB Na_2SiO_3 (water glass) is also extensively used as a pre-treatment [2]. Fibres are encased, sugar cannot be leached out and the structure of WWCB is not disrupted. As an addition of the cement set accelerators are used metal salts, such as $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$ and $CaCl_2$ which can improve the strength properties of WWCB or bring economic benefits [8,3].

3.2. Measurement of compatibility

Various methods can be used to measure wood (fibres) cement compatibility. The measurement of hydration with calorimetry is frequently used. The basic principle is measuring the maximum temperature (T_{max}) of hydration and the time (t_{max}) required to reach this temperature with the assistance of calorimetry [8]. Wei et.al. [9] divided the compatibility of 10 wood species into three categories – 'least' (T_{max}>50°C and t_{max}<10h), 'intermediate' (T_{max}>40°C and t_{max}<15h) and 'highly' (T_{max}<40°C or t_{max}>15h) inhibitory. Another method uses the inhibitor index (I), which is calculated form T_{max} and t_{max} and the maximum slope of the exothermic curve for evaluation and classification of the compatibility of the wood, cement and water mixture. Depending on the inhibitory index (I), there are four grades: 'low inhibition' (I<10), moderate inhibition (I=10-50), 'high inhibition' (I50-100) and 'extreme inhibition' (I>100) [17]. Hachmi et.al. [18] presented a different classification than studies before. It has alternative indicators, such as C_T (weighted maximum temperature rate ratio), C_H (maximum heat rate ratio) and C_A (the ratio of the amount of heat released from a wood cement mixture in 3.5-24 h interval). This study recommended the C_A factor over the C_T and C_H for the measurement wood cement compatibility. Three classes of compatibility are given: 'compatible' (C_A >68%), 'moderately compatible' (28%<C_A<68%) and 'not compatible' (C_A<28%) [8].

4. Conclusion

This study is focused on WWCB production and the chemical incompatibility between wood, cement and alternative materials. A number of fibres are selected from literatures and reviews, due to the effects on the cement hydration. These effect are caused by carbohydrates, that influence the hydration mechanism. Several methods from literature are proposed for the analysis of calorimetric data. This study will be continued by following methods: FT-IR, SEM, XRD, TG, ion chromatography and calorimetry. Qualitative and quantitative analysis for polysaccharides which can be leached out from fibres under different conditions (different pH or leaching time) will be investigated.

References

[1] R. W. Wolfe and A. Gjinolli, “Cement-Bonded Wood Composites as an Engineering Material,” *use Recycl. wood Pap. Build. Appl. Proc. a 1996 Symp. Spons. by U.S. Dep. Agric. For. Serv. For. Prod. Lab. For. Prod. Soc. Coop. with Natl. Assoc*, pp. 84 – 91, 1997.

[2] Knauf Insulation, “Wood Wool Boards Environmental Product Declaration,” 2012.

[3] N. Thaler, B. Lesar, M. Kariž, and M. Humar, “Bioincising of Norway spruce wood using wood inhabiting fungi,” *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 68, pp. 51–55, 2012.

[4] A. Ashori, T. Tabarsa, K. Azizi, and R. Mirzabeygi, “Wood-wool cement board using mixture of eucalypt and poplar,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 34, no. 1, pp. 1146–1149, 2011.

[5] S. R. Karade, “Cement-bonded composites from lignocellulosic wastes,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 24, no. 8, pp. 1323–1330, Aug. 2010.

[6] B. Belhadj, M. Bederina, N. Montrelay, J. Houessou, and M. Quéneudec, “Effect of substitution of wood shavings by barley straws on the physico-mechanical properties of lightweight sand concrete,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 66, pp. 247–258, Sep. 2014.

[7] M. John and S. Thomas, “Biofibres and biocomposites,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 71, no. 3, pp. 343–364, Feb. 2008.

[8] B. Na, Z. Wang, H. Wang, and X. Lu, “Wood-cement compatibility review,” vol. 59, no. 5, pp. 813–826, 2014.

[9] Y. M. Wei, Y. Guang Zhou, and B. Tomita, “Hydration behavior of wood cement-based composite I: evaluation of wood species effects on compatibility and strength with ordinary portland cement,” *J. Wood Sci.*, vol. 46, no. 4, pp. 296–302, 2000.

[10] M. Bishop and a R. Barron, “Cement Hydration Inhibition with Sucrose, Tartaric Acid, and Ligninsulfonate: Analytical and Spectroscopic Study,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, pp. 7042–7049, 2006.

[11] P. Soroushian, F. Aouadi, H. Chowdhury, A. Nossoni, and G. Sarwar, “Cement-bonded straw board subjected to accelerated processing,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 26, no. 7, pp. 797–802, 2004.

[12] P. Bekhta, S. Korkut, and S. Hiziroglu, “com Effect of Pretreatment of Raw Material on Properties of Particleboard Panels Made from Wheat Straw,” vol. 8, no. Grigoriou 2000, pp. 4766–4774, 2013.

[13] O. Faruk, A. K. Bledzki, H.-P. Fink, and M. Sain, “Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 37, no. 11, pp. 1552–1596, Nov. 2012.

[14] C. Asasutjarit, J. Hirunlabh, J. Khedari, S. Charoenvai, B. Zeghmati, and U. C. Shin, “Development of coconut coir-based lightweight cement board,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 21, no. 2, pp. 277–288, Feb. 2007.

[15] M. C. Garci Juenger and H. M. Jennings, “New insights into the effects of sugar on the hydration and microstructure of cement pastes,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 32, no. 3, pp. 393–399, Mar. 2002.

[16] a. Peschard, a. Govin, P. Grosseau, B. Guilhot, and R. Guyonnet, “Effect of polysaccharides on the hydration of cement paste at early ages,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, pp. 2153–2158, 2004.

[17] E. Y. a Okino, M. R. De Souza, M. a E. Santana, M. V. D. S. Alves, M. E. De Sousa, and D. E. Teixeira, “Physico-mechanical properties and decay resistance of Cupressus spp. cement-bonded particleboards,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 27, no. 3, pp. 333–338, 2005.

[18] M. Hachmi, a. a. Moslemi, and a. G. Campbell, “A new technique to classify the compatibility of wood with cement,” *Wood Sci. Technol.*, vol. 24, no. 4, pp. 345–354, 1990.

Author:

Ing. Katerina Kochova
K.Kochova@tue.nl
Department of the building Environment,
Eindhoven University of Technology,
P. O. Box 513,
5600 MB Eindhoven,
Tthe Netherlands

Liu, X.-P., Cheng, Y., Wang, P.-M., Baumbach, T., Ding, Y., Zhao, P.-Q.

Application of synchrotron X-ray computed tomography to characterize the hydration of Portland slag cement

1. Indroduction

It is well known that the microstructure of Portland cement blended with ground granulated blast furnace slag (GGBS) is modified by the secondary reaction during the late hydration period, which optimizes the pore structure and improves the performance of hardened cement pastes [1]. The characteristics of the main phases and porosity of hardened cement pastes can be obtained with classical methods [2-5], such as X-ray diffraction analysis (XRD), backscattered electron imaging (BEI), thermal analysis (TA), mercury intrusion porosimetry measurement (MIP), etc. However, X-ray computed tomography (CT) has been proved by far the only non-invasive method in the characterization of 3D microstructure features of materials. With the development of synchrotron radiation facilities, the capabilities and applications of CT in cement-based materials have increased rapidly [6-10]. But due to the complexity of the morphology and constituent of supplementary cementitious materials, synchrotron X-ray computed tomography (SXCT) has not extended to the research of the hydration of blended cement so far. In this study, SXCT is used to investigate the 3D microstructure features of 365 days old Portland slag cement, and the advantages and limitations of this technique has been revealed.

2. Experimental program

2.1. Raw Materials

Portland Cement P. Ⅰ 42.5 (PC) was used as the control sample. 50% Portland cement was substituted by GGBS to prepare Portland slag cement (PS). The chemical compositions of PC and GGBS were given in table 1 and table 2. The physical and mechanical properties of PC were given in table 3. The densities of PC and GGBS are 3.14 g/cm^3 and 2.86 g/cm^3 respectively.

Tab.1:
Chemical compositions of PC [%] (w/w)

Comp.	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	f-CaO	SO_3	Na_2O	Cl^-	LOSS
Content	62.03	21.89	4.18	3.45	2.57	0.63	2.93	0.35	0.011	1.71

Tab.2:
Chemical compositions of GGBS [%] (w/w)

Comp.	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	MnO	SO_3	Na_2O	K_2O	TiO_2	SrO	LOSS
Content	41.6	32.7	14.6	0.4	6.85	0.31	2.16	0.35	0.34	0.57	0.07	0.05

2.2. Experimental Process

The ratio of water to binder was 0.5. Freshly mixed samples were injected into capillaries to prepare PC and PS samples for SXCT measurement. Tomographic scans of capillary samples were performed at the Shanghai Synchrotron Radiation Facility

Tab.3:
Physical and mechanical compositions of PC [%]

Specific surface area [m^2/kg]	Setting time [min]		Flexual strength [MPa]		Compressive strength [MPa]	
	Initial	Final	3d	28d	3d	28d
356	150	210	4.5	8.3	25.1	50.0

(SSRF) on the BL13W1. The beam energy was set between 13kev to 14keV. The field of view was 0.76 mm × 0.76 mm. 1000 projections with an angle step of 0.18º and an exposure time of 3 seconds to 4 seconds each were acquired on a 2048× 2048 pixels CCD camera equipped with a 10× magnification optical objective. The pixel resolution under these conditions was 0.74 µm. Slices were reconstructed using the CT-Program software at the SSRF. The X-ray tomography setup was shown in figure 1. One synchrotron X-ray transmitted projection of the sample was shown in figure 2.

The fractured pieces of hydrated samples in sealed containers at the same ages as SXCT measurement were stopped hydration and subjected to BEI (JSM-6610 LV) and MIP (AutoPore Ⅳ 9500) measurement meanwhile.

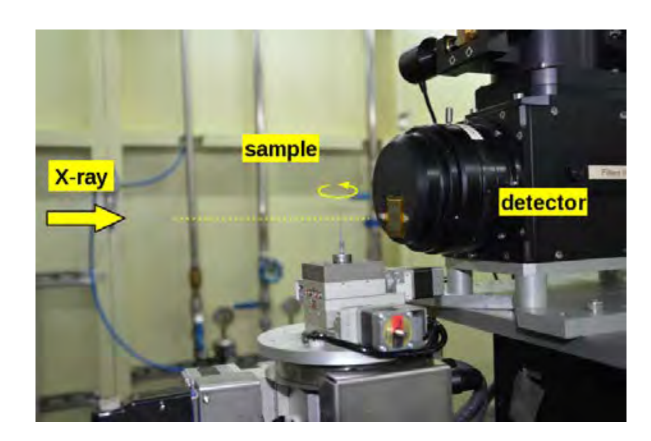


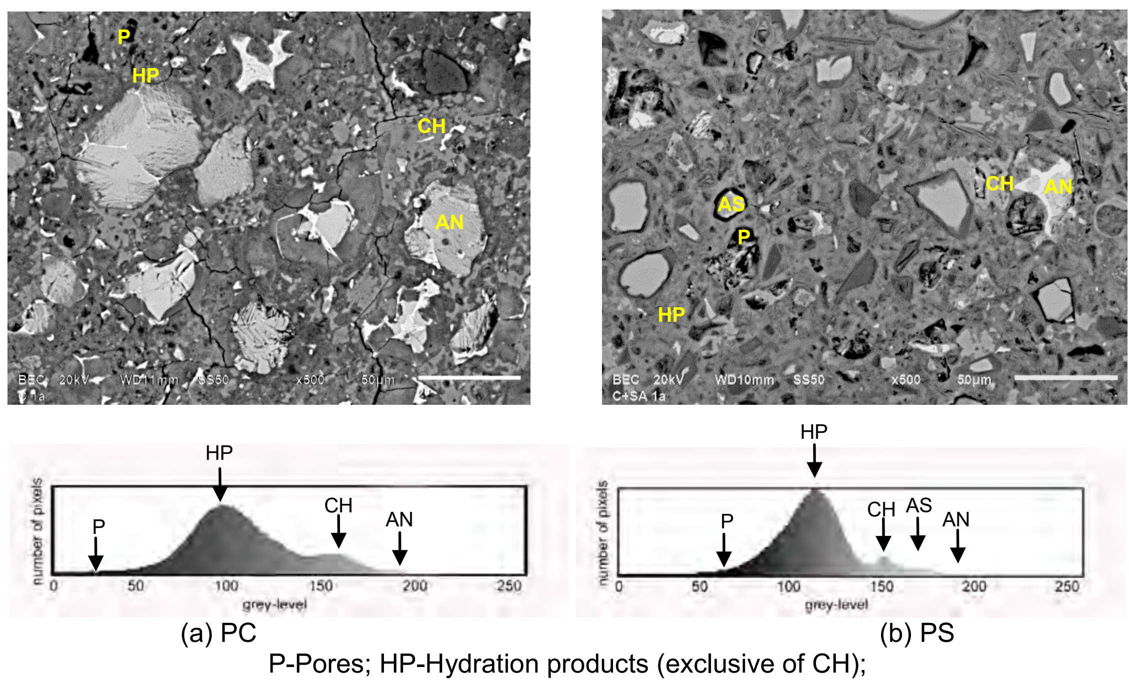
Fig.1: sample measured on the BL13W1 at SSRF

Fig.2: synchrotron X-ray transmitted projection of the sample

3. Results and discussion

3.1. Quantitative Results from BEI

The backscattered electron images and grey-level histograms of hardened PC and PS cement pastes of 365 days old were shown in figure 3. Through the threshold setting of grey-level histogram, volume percentages of unhydrated clinker, unreacted GGBS, hydrates and pores can be statistically calculated with 20 images of each sample respectively (table 4). The volume percentage of unhydrated clinker of PS is lower than half of that of PC. Considering 50% substitution of GGBS for cement in PS, it means the hydration of clinker in PS is accelerated by GGBS. The volume percentage of unreacted GGBS of PS is 15.3%, therefore 34.7% GGBS in PS sample has been reacted during 365 days hydration. The volume percentage of hydrates of PS is slightly lower than that of PC due to lower reactivity of raw materials in PS than in PC. The volume percentage of pores in PS is much lower than that in PC, indicating the refinement of pore structure by the reaction of GGBS.



(a) PC (b) PS

P-Pores; HP-Hydration products (exclusive of CH);
CH-Portlandite; AS-Unhydrated GGBS; AN-Unhydrated clinker

Fig.3: the Backscattered electron images and grey-level histograms of 365 days old hardened cement pastes

Tab.4:
Volume percentages of unhydrated clinker, unreacted GGBS, hydrates and poresof 365 days old hardened PC and PS cement pastes [%] (v/v)

Volume percentages	Unhydrated clinker	Unreacted GGBS	Hydrates	Pores
PC	13.1	-	73.7	13.2
PS	6.2	15.3	69.6	8.9

3.2. Quantitative results from MIP

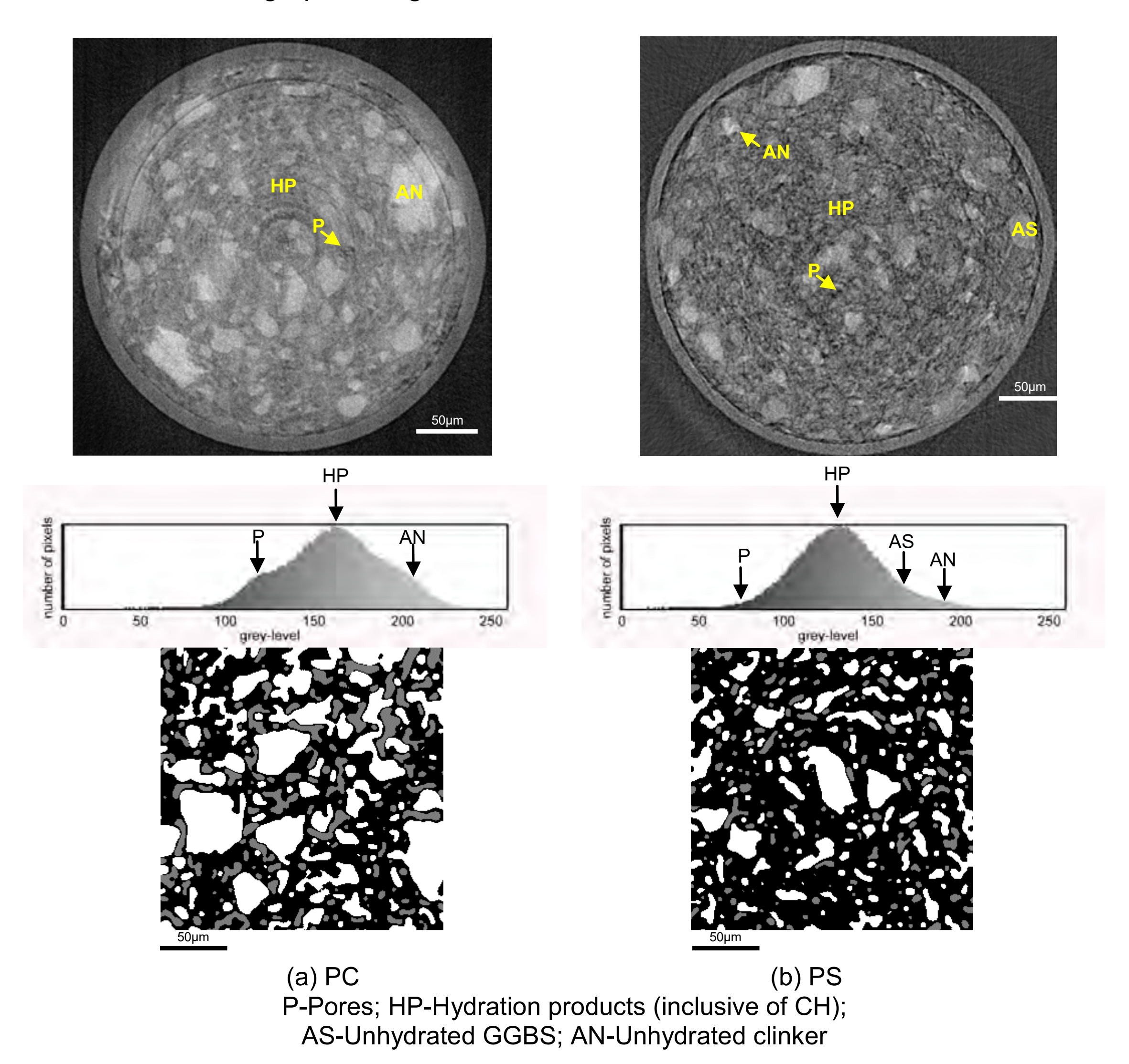
Pore size from 3nm to 200 µm of 365 days old hardened PC and PS cement pastes were measured and statistically analysed with MIP. The pore structure parameters were listed in table 5. It shows that the porosity and median pore diameter (area) of hardened PS pastes is slightly lower than that of PC. However the median pore diameter (vol) and average pore diameter of hardened PS pastes are much lower than those of PC. The total pore area of hardened PS pastes is much higher than that of PC. It means the main effect of the secondary reaction of GGBS in PS is to refine the pore structure, not decrease the porosity.

Tab.5:
Pore structure parameters of 365 days old hardened PC and PS cement pastes from MIP

Pore structure parameters	Total pore area [m^2/g]	Median pore diameter [µm] (Vol)	Median pore diameter [µm] (Area)	Average pore diameter [µm]	Porosity [%]
PC	49.6	0.037	0.006	0.014	27.6
PS	108.3	0.006	0.005	0.006	26.7

3.3. Quantitative results from SXCT

Due to the similar contrast produced from the reconstructed X-ray slices and SEM backscattered electron images [7], through the threshold setting of grey-level histogram, the slices of 365 days old PC and PS samples obtained using SXCT can be used for phase discrimination. The slices and grey-level histograms of 365 days old hardened PC and PS cement pastes were shown in figure 4. Since the distinction between AS and AN in the grey-level histogram of PS is not significant (figure 4 (b)), the phases that can be quantified are unhydrated clinker (AN) and pores (P) from reconstructed tomographic images.



(a) PC (b) PS

P-Pores; HP-Hydration products (inclusive of CH);
AS-Unhydrated GGBS; AN-Unhydrated clinker

Fig.4: reconstructed slices, grey-level histograms and grey-level based segmented unhydrated clinker and pores of 365 days old hardened PC and PS cement pastes

Regions of interest (ROI) of volume of $(207\ \mu m)^3$ (cube of 280^3 voxels, that is 280 slices of 280×280 pixels) were taken in the most homogeneous part of the sample. Image processing was performed to the whole stack of reconstructed slices. 3D high-pass filter and median filter were applied to sharpen images and even out brightness and contrast variations between successive slices. Unhydrated clinker and pores were

isolated by adjusting threshold of grey level histogram and removing background noise of the slices. The volume percentage of unhydrated clinker and pore structures of each ROI were quantitatively analysed using Avizo software at Karlsruhe Institute of Technology (KIT), then the total content of the residue, hydration products (HP, inclusive of CH) and AS, can be calculated accordingly. The final quantitative results of each sample were obtained by averaging the values of all the five-set ROI. It has to be noted that, due to image acquisition and processing procedures, the resolution of reconstructed 3D images is estimated to be about 1μm, which means in our study only microstructure that above 1 μm was able to be quantitatively analysed. One selected ROI of the reconstructed volumes and the corresponding segmented unhydrated clinker (in green) and pores (in red) of 365 days old PC (a) and PS (b) sample were shown in figure 5. Hydration products and unhydrated GGBS were not coloured. Quantitative results were given in table 6.

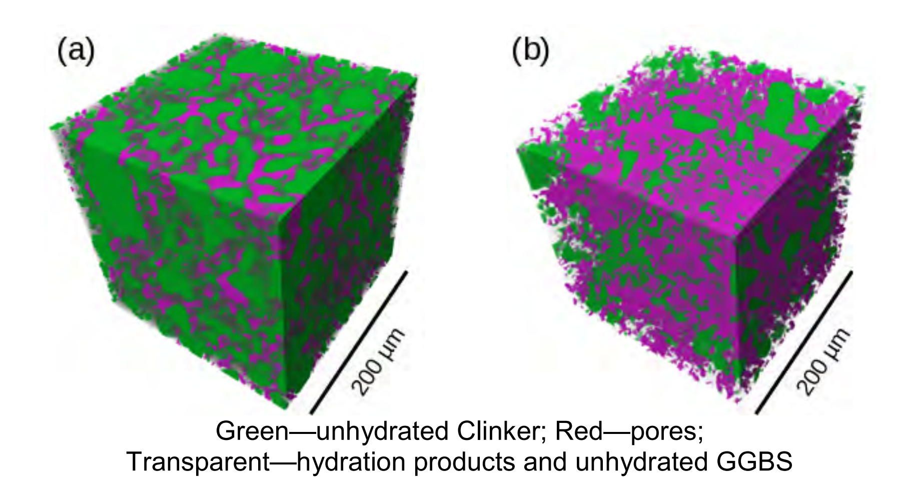


Fig.5: VOI and segmentated unhydrated clinker and pores of 365 days old PC and PS samples

Tab.6:
Quantitative results from tomographic analysis [%] (v/v)

	Unhydrated clinker [%](Vol)	Porosity [%]	Other phases [%](Vol)	Total pore area[μm^2*]	Median pore area[μm^2*]	Median pore diameter[μm] (Vol)	Average pore diameter [μm](Vol)	Mean sphericity
PC	21.7	12.3	66.0	$1.1\ \ 10^6$	16.6	2.4	3.0	0.808
PS	13.4	3.2	83.4	$1.4\ \ 10^6$	9.3	1.9	2.4	0.853

*in 207^3 μm^3.

It shows that from the analysis results of SXCT, the volume content of unhydrated clinker, porosity, median pore diameter, mean pore diameter of PS are lower than those of PC. Total pore area of PS is higher than that of PC. Sphericity is used here to characterize the connectivity of pores. The lower the value of sphericity, the high the connectivity of pores is. It shows that the connectivity of pores is lowered with the reaction of GGBS in PS. Since the resolution of reconstructed 3D images is estimated to be about 1μm, the statistical results above show that the secondary reaction of GGBS can refine the pores above 1μm during 365 days hydration.

Comparing with table 4, the volume percentage of unhydrated clinker from CT analysis is larger than that from BEI analysis, while the porosity is on the contrary. Comparing

with table 5, the porosity from CT analysis is smaller than that from MIP analysis. One reason is probably due to the noise with high grey level value discriminated as unhydrated clinker in the reconstructed slices. The other reason is that the resolution of reconstructed 3D images is estimated to be about 1μm, hence pores smaller than 1μm cannot be discriminated. Besides, due to close linear attenuation values between pores (P) and hydration products (HP), especially when the pore size decreases, HP fills in the pores, and it approaches the spatial resolution limit of the SXCT, the contrast resolution of pores is lost [10]. Because the pore structure of PS is finer than that of PC, the error between BEI analysis and SXCT analysis, as well as between MIP analysis and SXCT analysis of PS are larger than those of PC.

Compare the results from BEI, MIP and SXCT, the parameters such as topology and connectivity can be extracted from SXCT data, however the image quality and post-processing procedure of SXCT need to be improved to achieve more accurate quantitative analysis results.

3.4. Reactivity of clinker and GGBS

When the volume fraction of unhydrated clinker (AN) and GGBS (AS), and the water to binder ratio were known, the degree of cement hydration and GGBS reaction could be calculated [5]. The results calculated were listed in table 7. After 365 days of hydration, either from BEI or from SXCT, the degree of clinker hydration of PS is higher than that of PC due to the secondary reaction of GGBS. However the analysis results from SXCT is lower than that from BEI.

Tab.7:
Degree of hydration of 365 days old hardened PC and PS cement pastes [%] (v/v)

	BEI		SXCT	
	clinker	GGBS	clinker	GGBS
PC	64.85	-	41.77	-
PS	87.81	73.77	73.66	-

4. Conclusions

The secondary reaction of GGBS during 365 days hydration of Portland slag cement accelerated the hydration of clinker, refined the pore structure and decreased the connectivity of pores.

The SXCT is a non-invasive technique for the 3D microstructure characterization of blended cement. The morphological parameters and hence reactivity of cementitious materials can be quantified. The main advantage of this method is to study the refinement and connectivity of pores. However, the real spatial resolution no better than 1μm at present is the main drawback of this method, which limits the measurement of capillary pores in hardened cement pastes.

Acknowledgements

We acknowledge the provision of beamtime at the Shanghai Synchrotron Radiation Facility (SSRF), Beamline BL13W1. The work was financed by National Natural

Science Foundation of China (Project 51102181). Xianping Liu was supported by the State Scholarship Fund of China.

References

[1] Lothenbach, B.; Scrivener, K.; Hooton, R.D.: *Supplementary cementitious materials*, Cem.Concr.Res. 41 (2010), S. 1244-1256

[2] Scrivener, K.L.; et al: *Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods*, Cem.Concr.Res. 34 (2004), S.1541-1547

[3] Scrivener, K.L.; et al: *Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification*, Cem.Concr.Comp. 26 (2004), S. 935-945

[4] Wong, H.S.; et al: *Pore segmentation of cement-based materials from backscattered electron images*, Cem.Concr.Res. 36 (2006), S. 1083-1090

[5] Feng, X.; et al: *Estimation of the degree of hydration of blended cement pastes by a scanning electron microscope point-counting procedure*, Cem.Concr.Res. 34 (2004), S. 1787-1793

[6] Erdoğan, S.T.; et al: *Micrometer-scale 3-D shape characterization of eight cements: Particle shape and cement chemistry, and the effect of particle shape on laser diffraction particle size measurement*, Cem.Concr.Res. 40 (2010), S. 731-739

[7] Galluc*ci, E.; et al:* 3D experimental investigation of the microstructure of cement pastes using synchrotron X-ray microtomography (µCT), Cem.Concr.Res. 37 (2007), S.360-368

[8] Promentillam, M.A.B.; et al: *Quantification of tortuosity in hardened cement pastes using synchrotron-based X-ray computed microtomography,* Cem.Concr.Res. 39 (2009), S. 548-557

[9] Sugiyama, T.; et al: *Application of synchrotron microtomography for pore structure characterization of deteriorated cementitious materials due to leaching*, Cem.Concr.Res. 40 (2010), S. 1265-1270

[10] Wildenschild, D.; et al: *Using X-ray computed tomography in hydrology: systems, resolutions, and limitations*, Journal of Hydrology 267 (2002), S. 285–297

Autors:

Dr. Xianping Liu lxp@tongji.edu.cn
Prof. Dr. Peiming Wang tjwpm@126.com
Ying Ding ruolidoudou@126.com
Piqi Zhao qdzpq2005@163.com
School of Materials Science and Engineering
Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials (Tongji University), Ministry of Education
Tongji University
4800 Cao'an Road
Shanghai 201804
China

Dr. Yin Cheng yin.cheng@kit.edu
Prof. Dr. Tilo Baumbach tilo.baumbach@kit.edu

ANKA/IPS
Karlsruhe Institute of Technology (KIT)
Eggenstein-Leopoldshafen D-76344
Germany

Laboratory for Applications of Synchrotron Radiation (LAS)
Karlsruhe Institute of Technology (KIT)
Karlsruhe 76131
Germany

Domanskaya, I., Gerasimova, E., Kapustin, F., Oleynik, V.

Investigation of Composite Cements Modified with Polymeric Additives

Indroduction

At present the problem are especially acute as to the complex use of the natural and raw materials. Industrial wastes utilization solves the environmental problems in addition to this the industrial wastes proper are a valuable raw materials for production of various construction materials including composite and combined binder. According to GOST 31108-2003 regulations harmonized with EN 197-1 various natural (ground limestone, pozzolana) and technogenous mineral additions including fly ash and blast furnace slags enter the composition of the Portland cement.

Polymer modifiers are widely used in the production of the building composites on the basis of binding agents and allow the final properties of the materials to be modified in the required direction.

The aim of this work is to study the characteristics of the curing of the composite cements modified with polymer additives.

Experimental program

Fly ash from Berezovskaya district power station (FY), limestone meal (LM) and marble powders (MP) as mineral additions and vinyl-acetic ester redispersible polymer powder (PAV-22, France) and styrene-acrylate liquid dispersion (Acronal 290D, Germany) as organic ones to ordinary Portland cement CEM I 42.5N (PC) have been used. The main properties and chemical composition of mineral components are given in Tables 1, 2. Polymers characteristics are given in Table 3.

Table 1
Raw materials properties

Raw material	Bulk density, kg/м^3	Specific surface, м^2/kg
Portland cement	1110	300
Marble powder	953	627
Limestone meal	1213	228
Fly ash	937	373

Table 2
Raw materials chemical composition

Raw material	Mass content, %						
	$\Delta M_{прк}$	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3
Portland cement	0,24	19,78	5,63	4,37	60,38	2,79	6,81
Marble powder	42,53	3,76	1,70	-	48,22	3,79	-
Limestone meal	42,77	3,68	4,94	0,31	45,37	1,99	0,94
Fly ash	1,40	19,40	10,60	7,30	43,30	6,20	11,80

Table 3
Polymers characteristics

Trade mark	Composition	Solid Content, %	Particles size, micrometer	Bulk density, kg/м^3	pH
RPP PAV-22	Vinyl-acetate	99±1	1-5 (80)	980	5-6
PD Acronal 290D	Styrene-acrylate	50±1	100	-	7,5-9,0

Experimental Process

Small scale method has been used for this investigation. A standart mixing procedure was used.

The polymer additions were combined with water and then added to the cement while mixing. The time after the addition of polymers was kept constant for all mixes under study. The water present in the polymer dispersion was included in the total water content of a mix. From each mix small prisms were cast in steel moulds. The speciments were demoulded after 24 hours and cured under combined conditions.

The compressive and flexural strenghts were carried out after 3, 7, 14, 21 and 28 days age. For flexural strenght determination Michaelis device for small samples was used. All the results presented in the paper are the average of a maximum of six specimens and minimum of three ones.

Results and discussion

The influence of the mineral additions-fillers chosen upon strength indices of the cement stone has been studied. The fillers have been added to the mix in the quantity of 10-40 % replacing the same quantity of the cement. Water-cement ratio of the mixes was kept at 0.45 level and the cement paste mobility with the help of the 5 cm diameter ring on shaking table was controlled according to GOST 310.4-81 (Table 4).

Table 4
Cement paste mobility with mineral additives

Quantity, %	Flow diameter, мм		
	Fly ash	Limestone meal	Marble powder
0	55	55	55
10	55	56	57
20	55	61	59
30	54	71	77
40	52	80	87

The introduction of the fly ash practically fails to influence the mix mobility, and when its content is increased the mobility I sin the range of 52-55 mm. Marble powder and limestone meal plasticate the mixture in proportion to the filler quantity introduced into the mix which is determined by both the high density and surface condition of carbonate rocks particles.

The introduction of mineral additives up to 20-25 % by weight of the cement has slight effect on the strength of the hardened cement stone; however fly ash (the cheapest

addition in the form of industrial waste) indicates the worst indices relatively to crushed carbonate rocks (Figure 1).

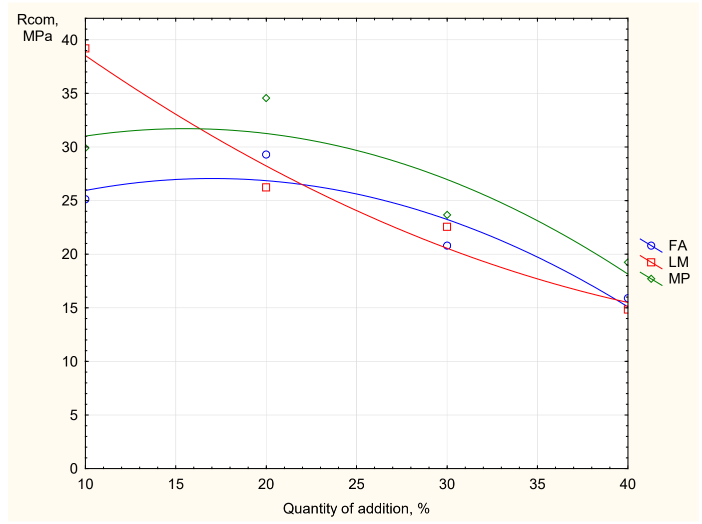


Figure 1
Compressive strenght of Portland cement stone with mineral additions (28 days)

In connection with this it was of great interest for us to deal with the introduction possibility of the combined addition in the cement CEM I composition, containing fillers under discussion in different proportion.

This stage of our work was carried out by using the simplex lattice experiment planning method. In accordance with the planning matrix the compositions consisting of 75 % Portland cement and 25 % combined addition, containing of different combinations of the dispersed fillers dealt with have been moulded (Table 5).

Table 5
The matrix of experimental design

Mix	Portland cement, %	Fly ash, %	Limestone meal, %	Marble powder, %
1	75	25,00	0	0
2	75	0	25,00	0
3	75	0	0	25,00
4	75	12,50	12,50	0
5	75	12,50	0	12,50
6	75	0	12,50	12,50
7	75	8,33	8,33	8,33

Similar W/S ratio was kept while moulding, it being equal to 0.45. The paste mobility of the binder mixed changed in the range of 55-70 mm. The storage conditions of the specimens moulded are air-wet. The test results of the hardened binders obtained concerning strength at the age of 28 days were processed with the help of “Statistica 10.0” software package taking into account that the total amount of the fillers was taken as 100 % (Figure 2).

The analysis of curvilinear surface strength dependence upon the additions-fillers quantity shows that the optimum range of combined addition compositions is

approximately as follows: marble powder quantity – up 10 to 50 %, limestone meal quantity – up 5 to 45 % and fly ash quantity - up 50 to 70 %.

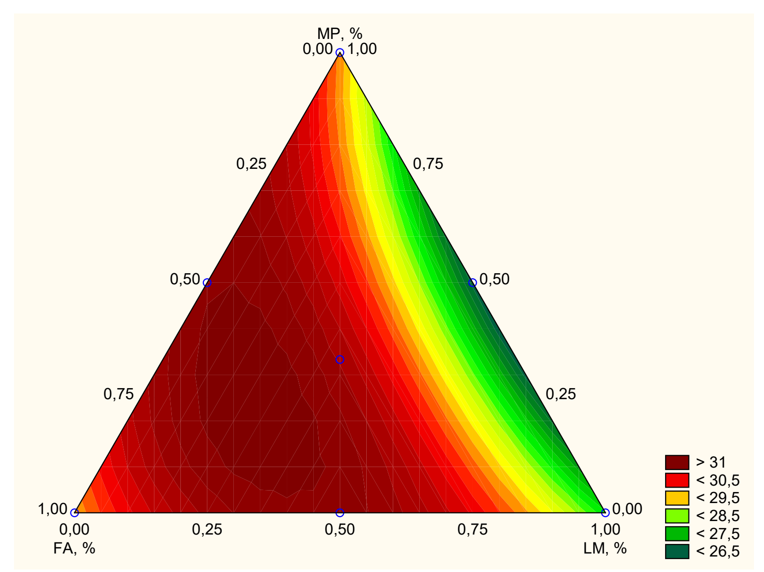


Figure 2
The projection of curvilinear Rcom dependence of the „PC-FA-LM-MP“ system (cement quantity is 75 %, 28 days age)

As for Portland cement polymer modification it should be noted that the polymers usually increase the flexural strength, but decrease the cement stone compressive strength very often [1, 2, 3, 4]. In the case of the polymer powder PAV-22 used we have found that both the hardened cement stone flexural strength increase and the compressive strength one when polymer quantity is more than 1.0 %. In fact polymer dispersion (in contrast to redispersible polymer powder) fails to have a proper effect on the cement stone strength (Figures 3, 4).

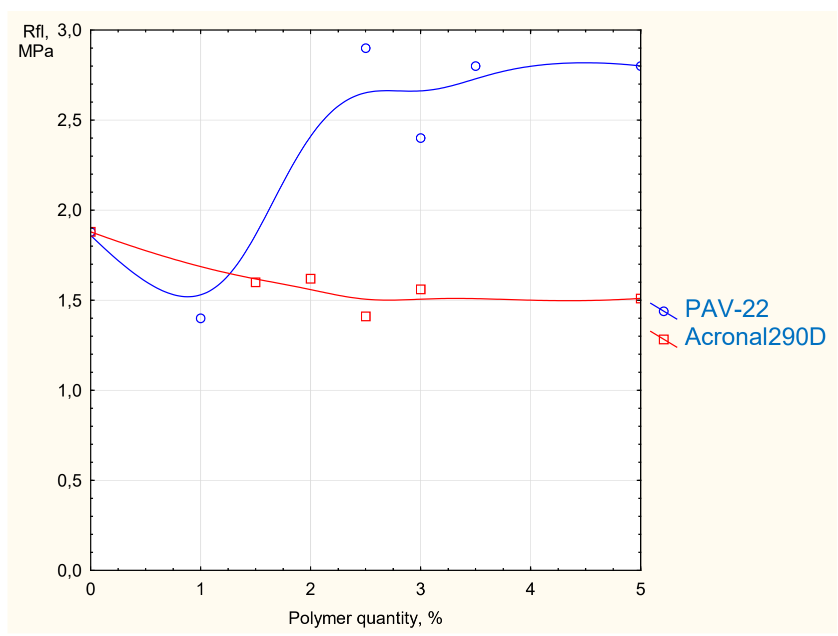


Figure 3
Flexural strength of polymer modified Portland cement stone

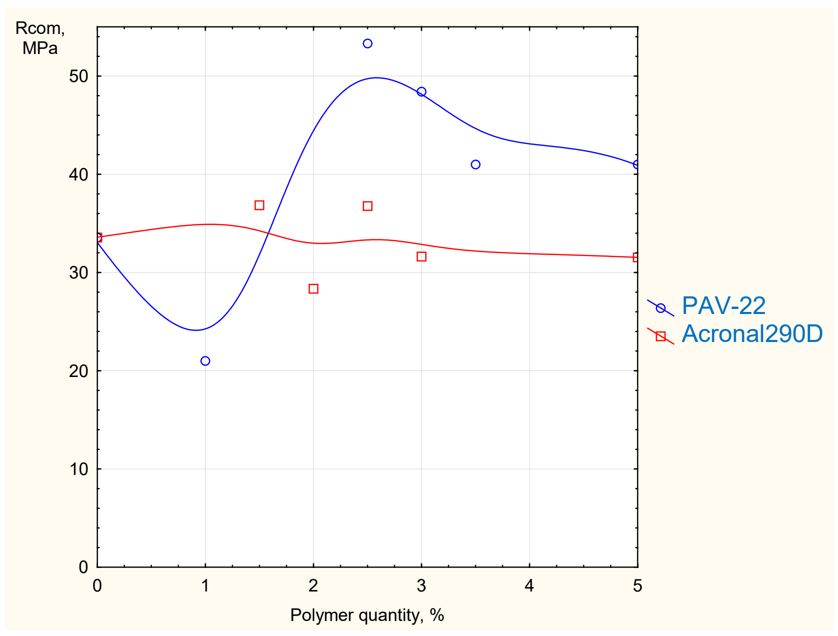


Figure 4
Compressive strength of polymer modified Portland cement stone

The analysis results of polymer additions influence on the double systems “Portland cement – filler” strength when the filler content is 0, 25 and 40 % are presented in Figures 5-6. Trend lines mentioned above were made with the help of “Statistica 10.0” software package. The polymer additions quantity was 2.5 % as to the mixed binder mass, in case of polymer dispersion – in the conversions from the dry substance.

It was shown that the polymer addition type does not change all strengths dependence pattern of combined binders: when the filler content is up to 10 % the polymer modified cement stone containing fly ash possess the maximum strength and when the filler content is more than 10 % – polymer modified cement stone containing the highly dispersed filler – marble powder.

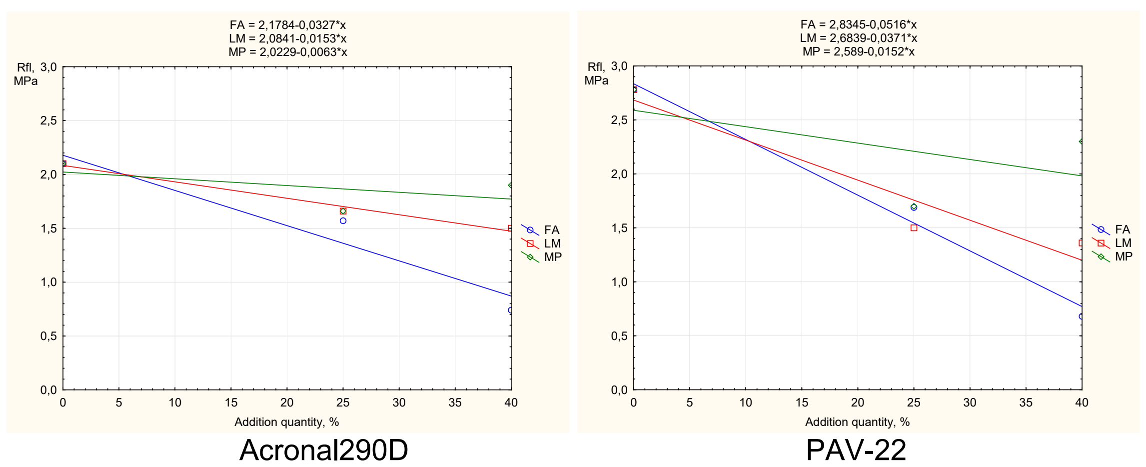


Figure 5
Flexural strenght trend lines of polymer modified Portland cement stone with mineral additions (28 days age)

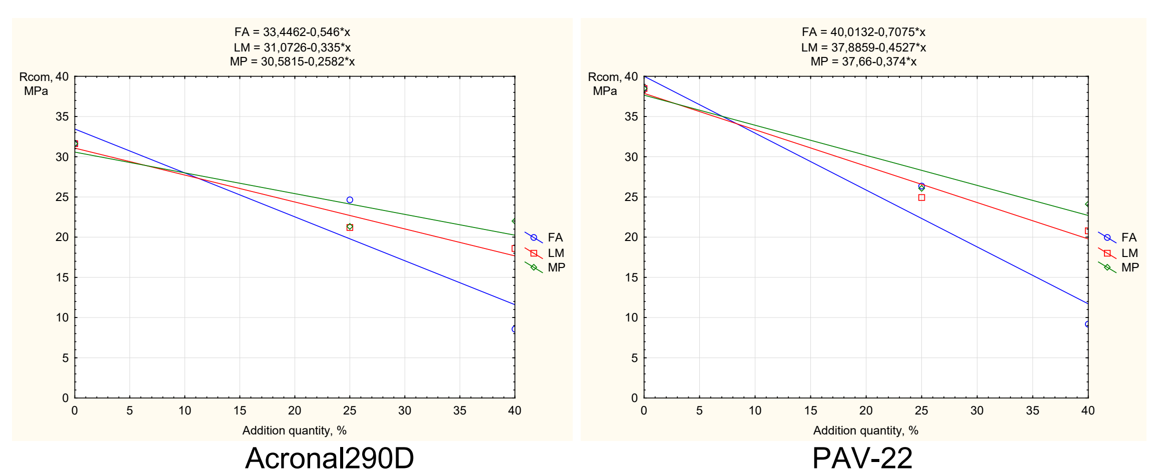


Figure 6
Compressive strenght trend lines of polymer modified Portland cement stone with mineral additions (28 days age)

The similar experiment of introduction of combined mineral additions in Portland cement composition containing polymer dispersion (the polymer quantity was kept 2.5 % in the conversions from the dry substance) in accordance with the planning matrix (Table 5) has been conducted.

It was established that the optimal area of compositions of the combined addition which provided maximum strength of hardened modified cement stone becomes narrower and shifts to the region of highly dispersed component content, namely marble powder.

By this means the optimum content of mineral fillers in the combined addition is approximately as follows: marble powder – 25-45 %; limestone meal – 10-30 %; fly ash – 40-50 %.

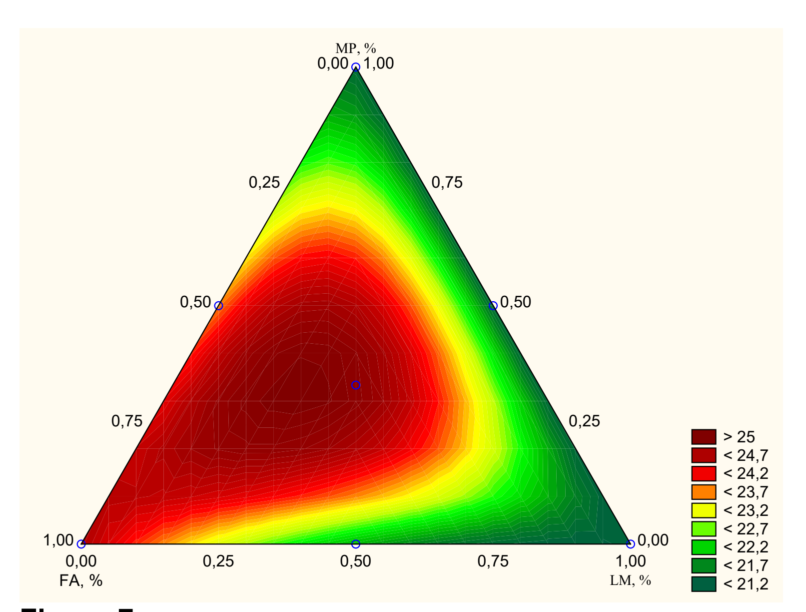


Figure 7
The projection of curvilinear Rcom dependence of the „PC-FA-LM-MP“ system with Acronal 290D (cement quantity is 75 %, 28 days age)

Conclusions

The influence of dispersed natural (limestone meal, marble powder) and anthropogenic (fly ash from industrial combustion of the Siberian coal) additions-fillers on strength of hardened artificial stone on the basis of Portland cement CEM I was studied. It was founded that the optimal mineral additions are crushed carbonate rocks when its quantity is up to 20 %, because they are not only slightly change the hardened cement stone strength, but also increase the cement paste mobility.

Polymer modification of binary systems "Portland cement – mineral addition" in the amount of 2.5 % by weight of the binder changes the pattern mentioned above: using low fillers quantity (about 10 %) the fillers type slightly affects the strength. When the mineral fillers quantity is higher carbonate fillers have a significant advantage especially with a maximum dispersion degree.

The composite binder consisted of 75 % Portland cement and 25 % complex mineral addition which is different combinations of the fillers under discussion has been studied using the simplex lattice experiment planning method.
The compositions containing all three mineral additions possess the maximum strength as in the case of polymer modified binder and unmodified one.
Moreover in the presence of 2.5 % polymer additives (for polymer dispersion in the conversions from the dry substance) the optimal binders are the ones with approximately the same ratio of the studied fillers in the combined addition composition.

By this means the principal possibility of natural and technogenous components combination in the composites binders was shown, including, polymer modified ones.

References

[1] Domanskaya, I., Kapustin, F., Mokhort, E., Oleynik, V., (2003): The main approaches of component selection for fine polymercement products and coatings, ”IBAUSIL“ 2003, Weimar, Germany, (2003), S. 0523-0530

[2] Frederik, A., Nikolya, R.: *Using redispersible powders «Rhoximat» in dry mixes production*, Construction materials (2000), № 5. S. 8-9

[3] Rogante, M.; Domanskaya, I., Gerasimova, E., Vladimirova, E.: *Feasibility study for a neutron-based investigation of polymer cement concretes*, submitted to MMMS

[4] Bhikshma, V., Rao, K., Balaji, B.: *An experimental study on behavior of polymer cement concrete*, Asian Journal of Civil Engineering (Building and Housing) 11, №5. S. 563-573

Autors:

Dr.-Ing. Irina Domanskaya — i.k.domanskaya@mail.ru
Ural Federal University
named after the first President of
Russia B.N.Yeltsin
Mira str. 28

Ekaterinburg Russia

Ekaterina Gerasimova — es.gerasimova@yandex.ru
Ural Federal University
named after the first President of
Russia B.N.Yeltsin
Mira str. 28

Ekaterinburg Russia

Dr.-Ing. Fedor Kapustin — f.l.kapustin@urfu.ru
Ural Federal University
named after the first President of
Russia B.N.Yeltsin
Mira str. 28

Ekaterinburg Russia

Valentina Oleynik
Ural Federal University
named after the first President of
Russia B.N.Yeltsin
Mira str. 28

Ekaterinburg Russia

GAYANE B. PAPYAN, TAMARA M. SARGSYAN, SMBAT V. MAZMANYAN, VAHAGN R. ISRAYELYAN, ASTGHIK H. YERANOSYAN, HAMLET R. GHARIBYAN

THE INCREASE OF THE SAS EFFECTIVENESS WHEN GRINDING PORTLAND CEMENT CLINKER OBTAINED FROM THE WASTE PROCESS OF SEMICOKING JAJOUR SHALE

Abstract:
The studies revealed that the effectiveness of grinding aids in the process of grinding cement clinker can be controlled by providing pre-controlled contact between the grinding material and SAS.Below are the results of the test of industrial grinding clinker using grinding aids.

Keywords: *milling, grinding aids, SAS, specific surface, clinker*

The intensification of technological processes of production and improvement on this basis of quality of products – is one of the major tasks facing the branch [1]. In production of cement and other construction materials the process of crushing, being one of the most power-intensive operations, is of special value: approximately **35 - 40%** of all the electric power spent on the production of cement is used on it [2-4]. Therefore, each action promoting an intensification of processes of crushing, can give very considerable economic effect in the general scale.
The application of intensifiers of a grinding for increase of overall performance of grinding installations is the general tendency in the world cement industry. This way of an intensification has to develop towards introduction of intensifiers of the grinding entered directly into a mill and search of new **SAS** the quantity of which will be lower than **0,005 - 0,01%**. However to reach values less than **0,005%** for one only change of structure or a chemical composition of **SAS** is difficult. Besides it is necessary to change technology of input of an **intensifier of a grinding**.
Thus, the purpose of this work is the intensification of influence of **PEAHENS** on **kinetics of crushing** of **portlandcement clinker**.
Proceeding from the nature of the grinding intensifiers' action mechanism, in general, those that come into chemical interaction with the surface of a solid body (hemosorbtion) are considered to be effective. It is possible to regulate process of chemical interaction by temperature and hold time. Initial materials were clinker received by us from the remains of process of devolatilization of coal of **Jajour field slates**, and as intensifiers of a grinding used **SAS "Litoplast 1l"**, "representing modified polimetilennafta-linsulfonat with extent of polymerization. The characteristic of **SAS** is presented in tab. 1.

Table 1
Characteristic features of the grinding intensifier

Parameter	Brand of the grinding intensifier
Concentration, %	***42,5***
density, g/cm^3	***1,23***

The grinding of previously shredded clinker consisting of fractions of - **1,25+0,315 mm – 65% and -0,315 mm – 35%**, carried out in a laboratory spherical mill.
The grinding of previously shredded clinker consisting of fractions of-**1,25+0,315 mm – 65% and-0,315 mm – 35%**, carried out in a laboratory spherical mill with the **volume of 1 liter**. Amount of **plaster in cement – 4%**. The mass of crushed cement made 100 g, and concentration of intensifiers was equal to **0,025%** from the **weight of solid**.The studied concentration corresponded to the concentration at which the saturation of the adsorptive monolayer occurs, defined on **CJSC «ARARATCEMENT» cement**.The specific surface determined by an air permeability method on the PSH device. For test of the samples material were selected at regular intervals, then were returned to the mill and the grinding was contnued till a specific surface **≈ 300 m^2/kg**.
The input of SAS carried out in two ways. The first way corresponded to traditional ways of input of **SAS** on the **clinker** being on a conveyor tape of a **mill clinker**, or its dispersion in the first camera of a mill. In this case **SAS** is distributed on a clinker surface in the first camera of a mill. In vitro such input of **SAS modelled**, entering necessary quantity of an intensifier on a small amount of (**1–2 g**) shredded clinker which then carefully mixed and poured out into a mill with **clinker and plaster**.
With the help of the second method the chemical reaction between **SAS** and **clinker** was intensified. For this purpose **SAS** was sprayed from the spray on the **clinker surface** being in capacity and previously heated in drying cabin up to **100 ^oC**. After the capacity was hermetically closed,was stirred up several times for hashing and left to cool down closed at **24 o'clock**. In a day the cooled-down clinker poured out into the mill, entered plaster and carried out the grinding.
Durability at compression of cements was determined on the cement test with **W/C=0,3** in cubes with an edge size **1,41×1,41cm**.

Table 2
The influence of SAS on change of a specific surface (S_s) at a grinding, m^2/kg

Time of grinding, min.	without SAS	with SAS
0	*30*	*30*
5	*89*	*86*
10	*117*	*116*
20	*183*	*175*
30	*227*	*230*
40	*258*	*268*
45	*276*	*290*
50	*290*	*300*
Extensions S_S,%	*0*	*3,4*

The chemical composition of the studied clinkers is identical. The differences are observed in their microstructure. The average size of the **clinker alite crystals** makes **10-14 microns**.The clinker alite crystals are characterized by inclusions of belita. This fact causes preliminary tension in **crystals alites** as coefficients of **thermal expansion alites and belites** differ approximately by **1,5** times.
For activization of SAS influence the input conditions were changed by means of the second way at which preliminary averaging between clinker and SAS improves, and the increased temperature of the clinker to 100 ^oC and endurance intensifies additive interaction with a clinker surface. These influences allowed to increase the speed of crushing of clinker with an additive 1I from 3,4% to 10,7%. In laboratory researches

the effect from input of SAS is almost always lower, than at industrial test. Therefore the effect in practice at input of **SAS** by means of the way **No. 2** can be much higher, than at traditional input of intensifiers of a grinding at the expense of increase in extent of course of reaction between **SAS** and **clinker** and more even distribution of an additive on a surface of a crushed material.

At change of an input method optimum concentration doesn't change and according to experiment for **"Litoplast 1l" makes 0,025% (table 4)**.

Use of intensifiers of a grinding by the second method, at a clinker grinding, doesn't worsen the quality of the received cement.The use of the grinding intensifier increases the initial durability by compression at the age of **2 days** relatively for **45%**, and in **28 days** durability practically doesn't differ from control cement without **SAS**.

Table 3
Influence of dispersion of SAS on warmed to 100 °C of clinker with the subsequent endurance within 1 days on a way No. 2 on change of a specific surface at a grinding, m^2/kg

Time of grinding, min.	without SAS	with SAS
5	*89*	*95*
10	*117*	*125*
20	*183*	*193*
30	*227*	*240*
40	*258*	*278*
45	*276*	*294*
50	*290*	*321*
Extensions S_S %	*-*	*10,7*

Table 4
The influence of SAS concentration entered in the second way on change of a specific surface at a grinding of clinker, m^2/kg

Time of grinding, min.	Concentration of SAS,%			
	0	*0,02*	*0,025*	*0,03*
0	*30*	*30*	*30*	*30*
5	*89*	*74*	*92*	*90*
10	*117*	*96*	*135*	*114*
20	*183*	*158*	*232*	*176*
30	*227*	*213*	*249*	*210*
40	*258*	*243*	*274*	*251*
45	*276*	*260*	*298*	*274*
50	*290*	*284*	*323*	*292*

Thus, it is possible to draw a conclusion that according to laboratory researches the regulation of chemical reaction between SAS and clinker intensifies the process of crushing of clinker. Input of an intensifier of the grinding on the clinker, coming out of the refrigerator, can increase mill productivity at preservation of a specific surface of cement **384 - 410 of m^2/kg**.

LITERATURE

1. *Krikhtin, G.S. Intensification of mills work /G.S. Krikhtin, L.N.Kuznetsov. – Novosib. : Science. – 1993 . – 239 pages.*
2. *Deshko, Yu.I. Powdering of materials in cement industry / Yu.I. Deshko, M. B. Kreymer, G. S. Krikhtin. – Second Edition. M: Publishing house materials on construction. – 1966 . – 272 pages.*
3. *Khodakov G.S. Thin crushing of construction materials/G S. Khodakov. – M: Literature publishing house on construction. – 1972 . – 239 pages.*
4. *Royak S. M. Resilience to grind of clinkers and conditions of crushing process / S. M. Royak, V.Z.Pirotsky. – M: Niitsement works. – 1960 . – 341 pages.*
5. *Mishin D. A. Intensification of process of cement grindinding process JSC Poliplast Novomoskovsk / D.A. Mishin, I.N. Borisov, S. V. Markova//How to attract the consumer and to increase production sale in the conditions of crisis: тез. докл. The XXIII All-Russian (The VII International) meeting of chiefs of laboratories of cement factory, 26-29 Oct. 2010 year – M, 2010. – Page 213-218.*

Resercher laborant. Dipl. Ing GAYANE B. PAPYAN;
National University of Construction and Architecture of Armenia,
PhD in enginering TAMARA SARGSYAN ;
Deputy Director of Quality of "Araratcement" CJSC,
PhD in enginering SMBAT MAZMANYAN;
RA Institute "General and Inorganic Chemistry" name Manvelyan,
Dr. prof. VAHAGN ISRAYELYAN;
Armenian State Enginering University (POLITECHNIC),
Lecturer ASTGHIK YERANOSYAN;
"Expertise Center" Documentation Examination Division NAS RA,
Dipl. Ing .HAMLET GHARIBYAN

0602, Republik of Armenia,
ARARAT, Isahakyan str.22/ 9
Mob.tel:(+374 91) 573 958
(+374 55) 577 488
E-mail: smbat.chemistry@mail.ru

Usherov-Marshak A.V., Kabus A.V., Mikheev I.A.

Information system of continuous monitoring of the additions influence on cement system hardening

1. Introduction

Progress in the chemistry and technology of a cement, concrete and dry mixes determined largely by the use of admixtures of different nature, mechanisms of action and function [1-3]. Modern admixtures are characterized by the highly effective impact on the processes of hardening. Compositional complication of the cement systems and the admixtures, and therefore the mechanisms of their interaction, is accompanied by the growing complexity of the methodology for determination, ensure and preservation of the preset parameters of the admixtures influence on the hardening and properties of the cement systems.
Various sources note conceptual and terminological ambiguity in this field of building materials science.

2. Main concepts and terms

Efficiency, functionality and compatibility – interrelated concepts, which characterize admixtures ability to adjust composition, structure, manufacturing processes and properties of the cement systems.
Definition of *"efficiency"*, in a construction materials science, is a quantitative measure of the technological functions realization.
Term *"function"* is interpreted in two ways. Firstly, – this is the function of the admixtures, which regulate the processes of hardening, properties of concrete mixtures and concretes. Secondly, – this is a phenomenon, which is dependent on the other phenomena and changes under their influence in the process of components interaction. Such interpretation is reasonable for any kinds of admixtures and especially for superplasticizers (SP). Main SP functions – rheological and water-reducing cause changes rate of hydration and increase of strength, forming of microstructure and others. Any individual or complex admixtures are polyfunctional.
Concept *"functionality"* defines admixtures and additives ability to perform technological functions during the reactions and processes. Concept *"high functionality"* is equal to the high level of the cement systems properties. It lays in the foundation of the High Performance Concrete (HPC) conceptions and Defined Performance Concrete (DPC). Highly functional admixtures are important components in this case.
Admixtures functionality rate is defined by their ability to provide and continuously maintain required properties of the cement systems within the required period of time. This peculiar property is referred by us to *"the compatibility of the admixtures with cement"* [4]. In scientific and technical literatures opposite term "incompatibility" is also used. Both concepts have a wide meaning and applied to any interacting components and systems, including the ingredients of complex admixtures.
In the concrete science the problem of compatibility is mostly considered with the focus on retention of technological (rheological) properties of the concrete and mortar mixtures. Compatibility concept is used fragmentary, when strengthening, corrosive, deformational and other functional aspects are considered.

It would be reasonable to merge terms *"functionality"* and *"compatibility"* into the concept *"functional compatibility of components"* of the cement systems, to define the ability of their interaction in time at different stages of technologies and exploitation of materials, products and structures without any negative effect.
Estimation of components interaction parameters, including cements with admixtures, during the process of hardening which is made on the conceptual (with the explanation of mechanism of admixtures action) or on phenomenological (with determination of important technological dependencies) basis – is an actual problem in a modern concrete science.

3. Methodology and results
3.1. Conception of the admixtures influence estimation

Determination of the admixtures effectiveness in accordance with any of their function is provided by the official regulations (EN, GOST, DSTU, ASTM and others) and based, mostly, on physical and mechanical methods. Test results and, therefore, technologically appropriate information are discrete in time. This does not correspond to continuous kinetic character of heterogeneous interactions in cement systems. Spontaneous, thermodynamically dependent, permanently and simultaneously running basic reactions and processes cause overlay of effects of the admixtures action which complicates the understanding and recipe-and-technological adjustment. In such cases heterogeneous kinetics applies to phenomenological approach based on the general interaction theory and its principles.
Main – principle of continuity of the time, energy (temperature) and information about parameters of interconnected spontaneous processes. Continuity of heterogeneous conversions provides for that their previous or current states are the reason for subsequent continuous changes of the system components. It is important that all conversions are described by continuous, and not by discrete physic and chemical or physic-mathematical functions. It is important that with the continuous change of parameters of the system condition, properties of certain phases and of the complete system also changes continuously.
Principle of superposition (overlay) defines the required technological function as a result of the total amount of effects of cement systems individual conditions changes through the time. This principle corresponds to the known synergistic or additive effects in cement systems under the action of admixtures.
Principle of conformity of micro levels of the fundamental knowledge to macro levels of the recipe-and-technological solutions. Applicability of this principle is vivid by the example of the modern concretes. It is exactly the fundamental knowledge of the physical and colloidal chemistry which caused the high results. Components compatibility characteristics can be explained within the framework of this principle.
Realization of the basic principles in cement systems technologies related with adequate methodology of receiving an expedient, permanent quantitative data about the intensity and completeness of the running processes. Two peculiarities – heterogeneity of hydration interactions and their exothermic nature suppose an appeal to phenomenological instruments of the heterogeneous reactions kinetics and to abilities of calorimetric estimation of the admixtures influence on the hardening process [6-9].
In our studies [4, 8, 9] we analyze three types of dependences (Table 1). First dependence, called kinetic; it characterizes accepted in the chemical kinetics time dependence of completeness (α) and rate ($d\alpha/d\tau$) of substances conversion in time. Second dependence is based on the results of thermokinetic analysis of a cement and admixtures hydration by data of differential isothermal microcalorimetry. The

third one uses results of time-temperature measurements by the method of semi-adiabatic calorimetry of cement pastes and/or mortars, with the different modifying components, hardening.

Tab. 1:
Typical dependences of interaction

Dependence	Process, reaction	Analytical function	
		fullness (completeness)	intensity
kinetic	conversion	$\alpha = f(\tau)$	$d\alpha/d\tau = f(\tau)$
thermokinetic	hydration	$Q = f(\tau)$	$dQ/d\tau = f(\tau)$
time-temperature	hardening	$T\tau = f(\tau)$	$\Delta T = f(\tau)$

Such technologically important characteristics as duration of the induction period, maximum intensity and level of reactions or processes completion are highlights among on the dependencies. All of them directly or indirectly related to the indicators of the early strength increase rate, terms of cement setting, long term retention of concrete properties and others.
Time-temperature parameters of the dependencies are the basis for the monitoring and quantitative estimation of the admixtures influence on the cement systems hardening. Ratio of values of the hardening parameters of cement systems in which admixtures were used to the parameters of the check sample are the criteria of admixtures efficiency (table 2).

Tab. 2:
Parameters of influence and criteria of admixtures efficiency

Chosen characteristic	Kinetic parameters		Efficiency criteria	
	symbol	units	symbol	expression
Duration of the inductive period	τ_i	h	k_τ	$k_\tau = \frac{\tau_i^a}{\tau_i^c}$
Max hardening intensity	ΔT_{max}	^0C	k_T	$k_T = \frac{\Delta T_{max}^a}{\Delta T_{max}^c}$
Level of the process completeness	$T\tau_n$	$^0C \cdot h$	$k_{T\tau}$	$k_{T\tau} = \frac{T\tau_n^a}{T\tau_n^c}$

3.2. Kinetic schemes of the admixtures influence on the hardening of the cement systems

Concept of the continuous time-temperature monitoring (TTM) is based on the following: firstly, on the ability to obtain objective quantitative information by methods of calorimetry and secondly, that the priority, on usage of the kinetic schemes of admixtures influence on the early stages of the cement systems hardening [9]. Early stages are the most intensive period of the hydration interaction between admixtures and cements.
In total 27 variants are possible (fig. 1). These variants correspond to dependencies of the hardening acceleration or deceleration applied to the concrete technologies.

Examples are – ready-mixed concrete for summer and winter time, production of the precast concrete, preservation (working time) of mortar and concrete mixtures (fig. 2).

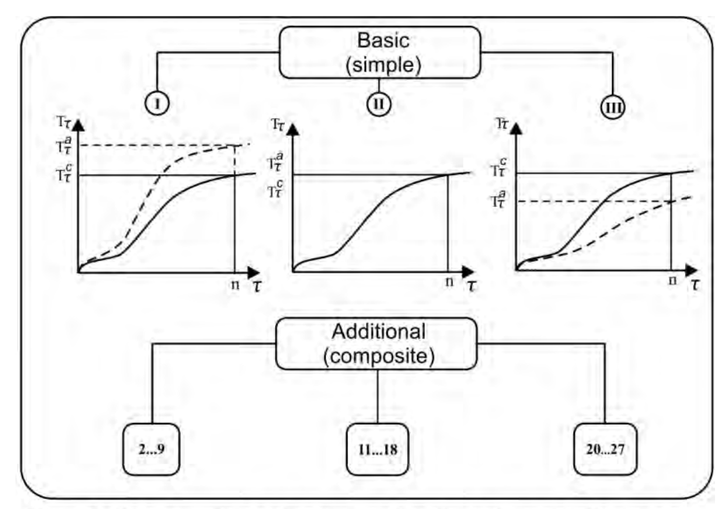


***Fig. 1:** Kinematic schemes of admixtures influence*

Each of 27 variants differs with the value of the distinguished characteristics (τ_i, ΔT_{max}, $T\tau_n$) and give quantitative characteristics to any of 3 basic (simple) – acceleration (I), deceleration (II), neutral action (III) or each of 24 additional (composite) kinetic schemes of influence, such as: "acceleration-deceleration", "deceleration-neutral action" and others. Kinetic schemes allowed getting closer to the quantitative estimation of the admixtures influence and their compatibility with cements [4, 8, 9].

Typical examples of kinetic schemes conformity with a certain technological solutions are shown on the fig. 2.

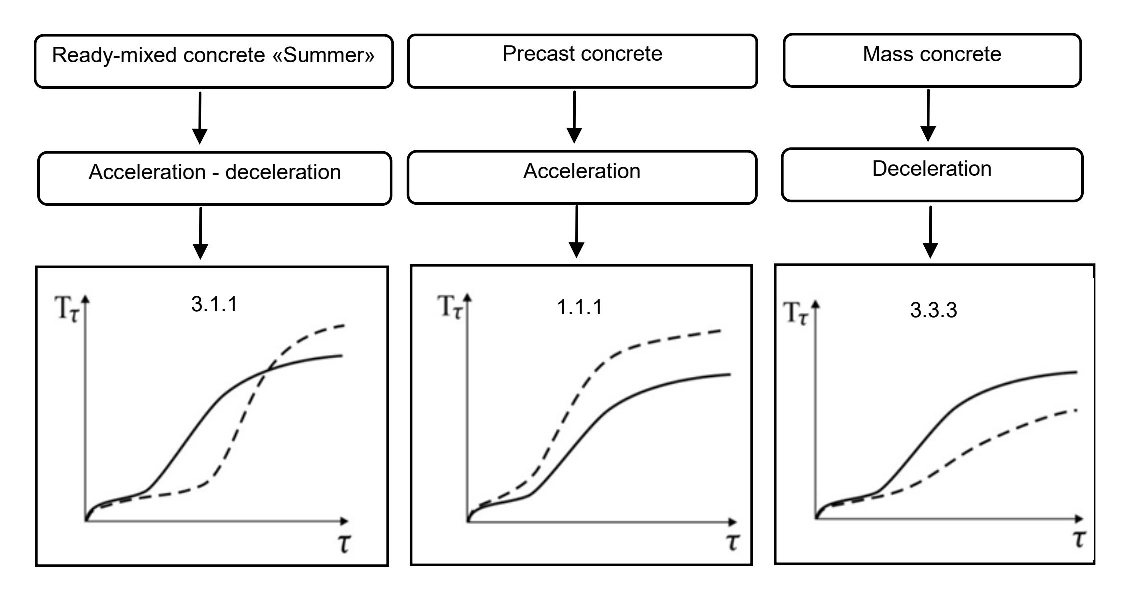


Fig. 2: Time-temperature kinetic schemes of concrete technology

Data presented on the fig. 2 shows that composite scheme 3.1.1 "acceleration-deceleration" appropriately reflects need for the long-term maintenance of concrete mix consistency, during the summer time, followed by accelerated development of the concrete strength.

Given examples of use of the permanent time-temperature monitoring information is the reason for development of methodology of the calorimetric analysis for technological purposes.

3.3. Criteria based analysis of admixtures impact on the hardening of cement systems

Experience obtained through years of calorimetric research of the admixtures influence on the cement systems hardening shows that their results have a highly reliable, often illustrative character with affirmation of the processes acceleration or deceleration. Heat indicators of the cements hydration often used for calculation of a temperature-stressed condition of massive structures.

Methodology of monitoring and quantitative estimation of the admixtures influence improves towards criteria based analysis [8,9] within the frames of information systems (IT). Special program "TTM analysis" was designed. It is used for processing of time-temperature dependencies of mortars hardening with help of semi-adiabatic calorimeter.

As an example, results of criteria based analysis of the polycarboxylate type SP are shown on the fig. 3.

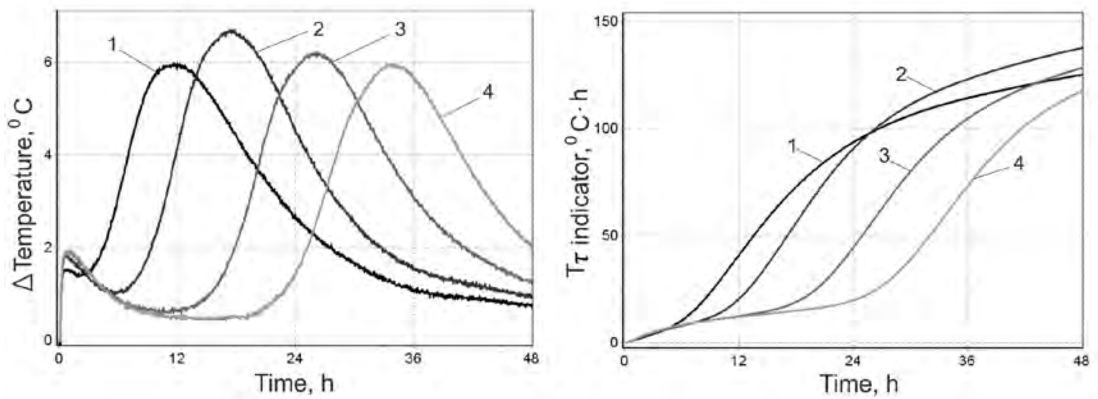


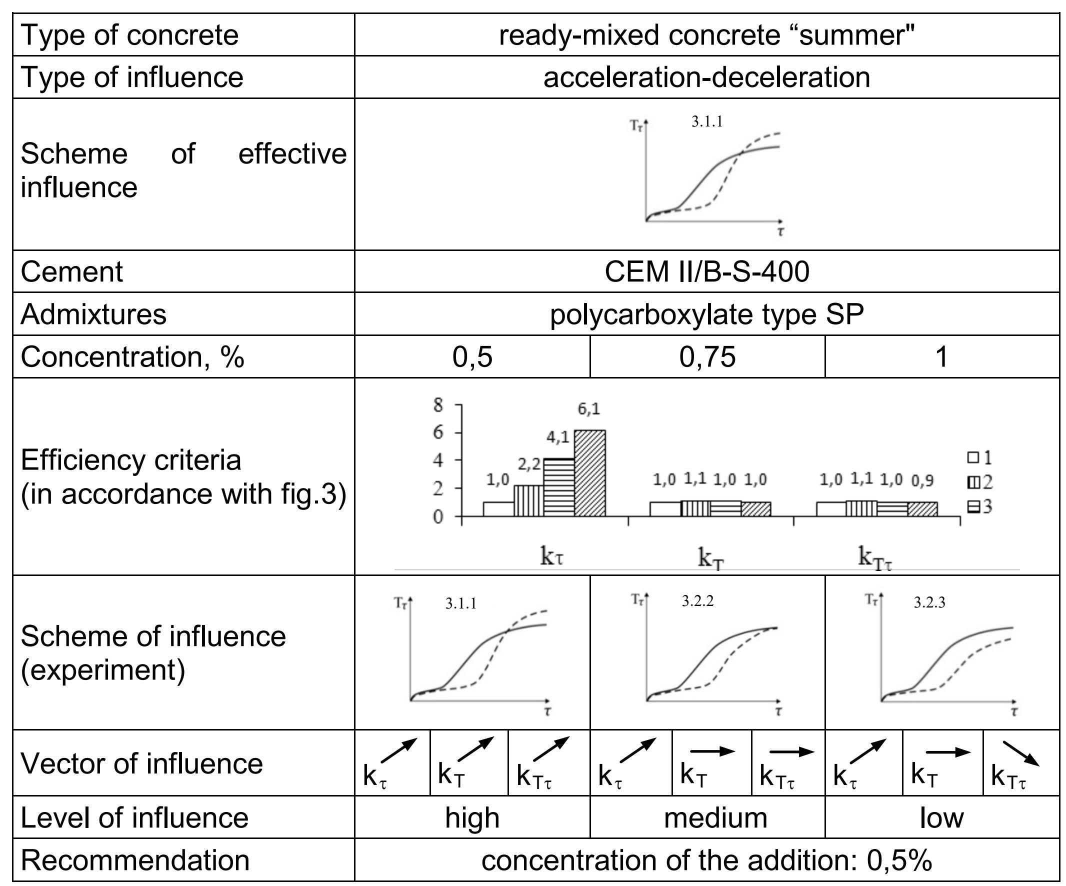
Fig. 3: Temperature dependencies of hardening of mortars with polycarboxylate type SP:
1 – control sample; 2; 3 and 4 – 0,5; 0,75 and 1% SP accordingly

Experimental calorimetric information (fig. 3) proved the manner of the SP influence on hardening thermokinetics. Duration of the induction period increases together with the increase of admixtures concentration. Time required for reaching of temperature maximum shifts significantly. The tendency of time-temperature indicator $T\tau$ growth after 24-36 hours of hardening, in comparison with the control sample, is very important.

Fig. 3 is an illustrative example of conventional traditional use of results of the calorimetric experiments. It is only the first stage in determination of the functional-kinetic efficiency of admixtures during the criteria based analysis.

Scheme of the criteria based analysis (fig. 4) provides for defining, for any certain technology, the proper kinetic scheme of the addition influence. In this particular case – ready-mixed concrete for summer time. Criteria of its efficiency are calculated. Correspondent scheme is built for each concentration, directions of vectors of influence for each of criteria – k_τ, k_T and $k_{T\tau}$, are determined. Criteria based analysis determines the level of admixtures influence and defines the preferable SP dosage to make *recipe and technology* solutions.

Carrying out the criteria based analysis can be referred to forecasting, that does not exclude the set (package) of physical-mechanical and technological tests in accordance with requirements of concrete norms.



Type of concrete	ready-mixed concrete “summer"		
Type of influence	acceleration-deceleration		
Scheme of effective influence	3.1.1		
Cement	CEM II/B-S-400		
Admixtures	polycarboxylate type SP		
Concentration, %	0,5	0,75	1
Efficiency criteria (in accordance with fig.3)	k_τ: 1,0; 2,2; 4,1; 6,1 — k_T: 1,0; 1,1; 1,0; 1,0 — $k_{T\tau}$: 1,0; 1,1; 1,0; 0,9 (legend: 1, 2, 3)		
Scheme of influence (experiment)	3.1.1	3.2.2	3.2.3
Vector of influence	k_τ ↗ k_T ↗ $k_{T\tau}$ ↗	k_τ ↗ k_T → $k_{T\tau}$ →	k_τ ↗ k_T → $k_{T\tau}$ ↘
Level of influence	high	medium	low
Recommendation	concentration of the addition: 0,5%		

Fig. 4: Criteria based analysis of the SP influence on the hardening of the mortar

3.4. Information system of continuous monitoring

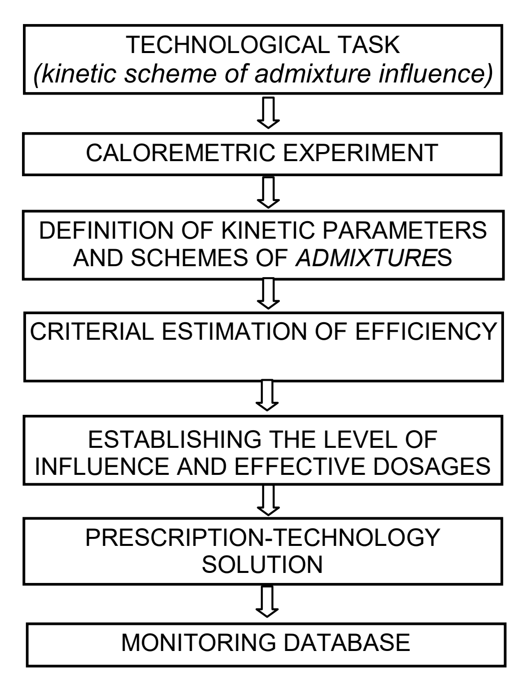


Fig. 5: Structural scheme “IS TTM”

Information system of continuous monitoring «IS TTM» includes technical measuring instruments, analog-converters, database, desktop application and knowledge base (fig. 5). «IS TTM» allows to solve prescription-technological tasks with the definition of the technological functionality and efficiency of admixtures.

Scheme – is a logically interconnected stages of making prescription-technology decisions on the basis of the described above experimental information approach.

“IS TTM” applicability to the cement systems technologies is described in several calculations of concrete composition where modern individual and complex admixtures of a various types including concrete mix properties and composition regulators, accelerators and decelerators were used.

4. Conclusion

Information system of time-temperature monitoring and quantitative estimation of the admixtures influence on the hardening of the cement systems was developed. It is based on fundamental methodological principles of the materials science – these are the principles of continuity, superposition and conformity. The forecasting algorithm of solution of the *recipe and technology tasks* by using criteria based functional-kinetic analysis of the admixtures efficiency and its compatibility with cements based on calorimetry data was offered.

References

[1] Spiratos N. and oth. Superplasticizers for Concrete: Fundamentals, Technology and Practice. – Quebec, 2006. – 322 p.

[2] Cheung J. and oth. Impact of admixtures on the hydration kinetics of portland cement // Cem. Concr. Res., 2011. V. 41 – pp. 1289-1309.

[3] Chemical admixtures for concrete. ACI Educat. Bull. E 4-12. ACI, 2013. – 15 p.

[4] Usherov-Marshak A., Zlatkovskyy O., Ciak M. Estimation of influence of new generation admixtures of early hydration of cements. Proc. of intern. conf. on durability of high-performance concrete «Conlife», Freiburg, 2004, pp. 63-69.

[5] Deb Pr. Kinetics of Heterogeneous Solid State Processes. Springer, 2014. – 49 p.

[6] Sandberg P., Liberman S. Monitoring and evaluation of cement by sami-adiabatic field calorimetry // ACI Special Public. SP-241-2007, pp.13-24.

[7] McGuire D. Materials Compatibility: Using Calorimetry to Understand Various Material Effects on Concrete. Indiana: Grace, 2007. – 26 p.

[8] Usherov-Marshak A.V., Kabus' A.V. Calorimetric monitoring of early hardening of cement in the presence of admixtures // Neorg. Mater., 2013, vol. 49, №4, pp. 449-452.

[9] Usherov-Marshak A., Zlatkovskyy O., Kabus A. Evaluation the effectiveness of additions by isothermal and semi-adiabatic calorimetry // IBAUSIL.18. Intern. Baustof., Weimar, 2012, B.1 – pp. 1-0907-1-0914.

Authors

Prof. Dr. – Eng. Alexander Usherov-Marshak usherov@yandex.ua
P. Eng. Alexey Kabus
P. Eng. Ivan Mikheev
Kharkov National University of Construction and Architecture
40, Sumskaja street,
61002 Kharkov, Ukraine

J. Setina, J. Baroninsh, J. Petrova, I. Juhnevica

Influence of Cenospheres on Properties of Cement Paste

1. Indroduction

One of the largest combustion products and the greatest environmental polluting waste from coal-fuel (black slurry) are hollow cenospheres (CS). An outer diameter of spheres may vary from 1 to 500 μm [1]. Depending on the type of raw materials, processing temperature and other conditions, an ash spheres with a different structure and sizes can be formed. Four different models of ash spheres are known: a) a spherical ash particles with outer diameter; b) a shell type single wall spherical particles (cenospheres), filled with gas; c) a shell type single wall spherical particles filled with smaller particles inside (plerospheres); d) a spherical particles with complex network structure inside [2,3]. Fly ash spheres have superior properties, including a light weight, good packing factor, enhanced insulation, improved flow characteristics, less water absorption. [3,4]. According to ASTM C618, two classes of CS (class F - less active and class C - active pozzolanic) are specified [5]. Depending on the purity and chemical properties of CS, these are widely used in various industries, including the production of acid resistant geopolymer and Portland cement concrete [3]. A popular way for utilization of CS is the use in production of lightweight constructions of Portland cement mortar and concrete or as pozzolanic additive [6].
A properties and performance of the lightweight products with CS depend mainly on physical structure, such as diameter, particle size fineness, wall thickness, and shape of CS [7]. Using of CS, as a Portland-cement or sand replacement, makes concrete structure less permeable to a adversely affecting ions, due to the finer particle size distribution while concrete cures [8].
CS as a pozzolanic or mechanical filler in production of concrete is possible to use depending on chemical composition. In general, pozzolans are natural or synthetic fine-grained substances containing, as the essential constituent, an reactive SiO_2 or Al_2O_3 which reacts with a calcium hydroxide from Portland cement in the presence of the water by forming calcium silicates or aluminate hydrates. Depending on the concentration of free CaO, CS can be with a self-cementious, pozzolanic or without pozzolanic properties [9].
Products of hydration fill the interstitial pores, reducing the permeability of the concrete matrix by improving the properties of concrete. Reduced hydration heat of fly ash spheres with a low content of CaO makes seasonal limitations in states with a cold climate due to decreased early strength by reduced early hydration speed [8,10].
The aim of this study is to obtain scientifically evidence that can be useful in the construction practice for manufacturing of Portland cement based concrete by using CS from other industrial and power generation processes, leading to reduced environmental pollution.

2. Experimental Process and Raw Materials

The Aalborg White CEM I 52.5R cement (Germany) and the two compositions of CS from electric power station “INOTEK” (Russian Federation) were used for evaluation of possibility to utilize CS in production of concrete (see Tab.1).

Tab.1:
Chemical composition of CS

Composition	Pattern 1 (M), wt. %	Pattern 2 (Q), wt. %
SiO_2	55.8 ± 0.5	61.4 ± 0.5
Al_2O_3	37.9 ± 0.5	24.4 ± 0.5
Fe_2O_3	1.5 ± 0.2	3.4 ± 0.2
CaO	1.9 ± 0.2	1.9 ± 0.2
MgO	0.9 ± 0.2	1.6 ± 0.2
Na_2O	0.7 ± 0.1	0.5 ± 0.1
K_2O	0.3 ± 0.1	2.2 ± 0.1
LOI,		
20-400^0 C	0.5 ± 0.1	3.9 ± 0.1
400-1000^{0}C	0.1	0.2

Tab. 2:
Dispersion of CS

	Without grinding	Grinding time,2 h	Grinding time, 6h
Pattern1	M0 7-195 μ	M2 1-70 μ	M6 0.3-12 μ
Patern2	Q0 1-160 μ	Q2 0.3- 22μ	Q6 0.3-12 μ

For studies of the influence of grain size and type of CS on pozzolanic activity, two CS with different crystalline phases of mullite (hereinafter M) and quartz (Q) were grinded in planetary ball mill "Retch PM 400" for 2 (specimens are named as M2 and Q2, respectively) and 6 hours (M6, Q6) and compared with initial form of CS (M0, Q0). Obtained sizes of grinded particles (seeTab.2) were determined by sieving analysis.

Tab. 3:
Composition of cement paste samples

	Cement, w.%	Spheres, w.%
M-0	100	-
M-5	95	95
M-20	80	20
M-30	70	30
M-40	60	40

The samples of cement pastes were prepared with a water–to-cement ratio of 0.4 and 5, 20, 30, 40 % replacement of cement by CS.
A standard laboratory mixing device was used for preparation of the cement paste samples according to mix design as shown in Tab.3. After demolding, samples were cured in water for 28 days at +20 ± 1 $^{\circ}$C temperature.
After curing all samples were exposed to laboratory conditions (ca +20°C) up to 2 month prior to tests.
A chemical analysis of the pozzolanic materials and concrete were determined according to LVS EN 196-2:2005.
Pozzolanic activity were determined by adapted chemical method (by Costa and Massazza) [11,12]. Pozzolanic activity was tested after 3, 7, 24 hours, 3, 7, 14, 28 days of reaction with $Ca(OH)_2$.
Water absorption of concrete specimens was tested according to LVS EN ISO 15148:2003.
The mineralogical composition of pozzolanic materials, cement paste and concrete by X-Ray Diffraction (diffractometer Rigaku Optima Plus) using $Cu_{K\alpha}$ radiation were analysed.
A pore size distribution of the concrete were determined by Hg absorption porosimeter *Quantachrome Poremaster* (with effective range from 0,01 μm to 1000 μm).
Compressive strength of samples was determined by hydraulic press *Controls 50-C56G2*. Load was applied with a constant rate of 0.75 kN/s.
SEM analysis was performed with a microscope *HITACHI Tabletop TM-3000 – HisScope*.

3. Results and discussion
3.1. Investigation of mullite and quartz containing CS

First step of investigation was to understand the behaviour of CS in $Ca(OH)_2$ solution. Accordingly to XRD test results of studied CS, used for evaluation of pozzolanic activity, two different crystalline phases: mullite and quartz were found as shown in Figure 1a and b. By comparing results from chemical analysis (see Tab.1) and XRD (see Fig.1), it could be concluded that pattern 1 contains a high concentration of the amorphous SiO_2.

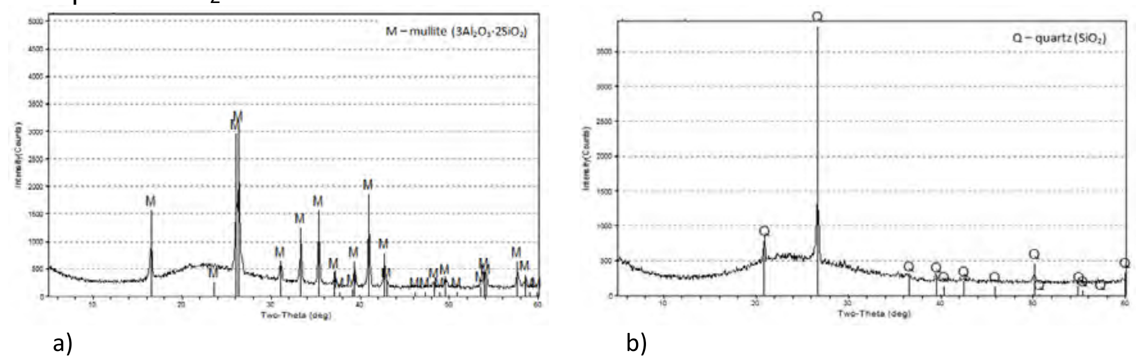
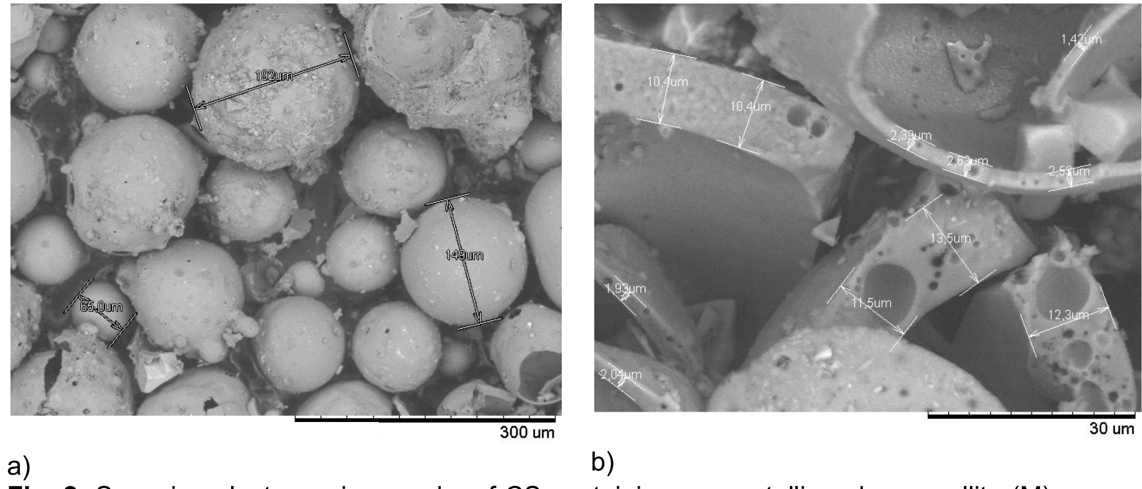


Fig. 1: XRD of CS. Crystalline phases: a(M) –mullite, b(Q) – quartz**.**

As shown in Fig. 2a, the morphology of CS, determined by SEM, exhibited that sizes of spheres are in broad range from 1 to 195 μm. A high content of these particles were damaged as received from factory. As shown in Fig.2b it was found that walls of crushed spheres contained a small bubbles and some particles were found in a shape of plerospheres (smaller spheres into shell of large sphere) [2]. The morphology of both patterns was similar. Depending on chemical composition and dispersion of CS by interaction with Portlandcement, these can show both – cementeous properties and different pozzolanic activity [5,8,10]. Therefore, it was decided to grind CS with defects to study the influence of particle sizes of tested alumosilicates on rate of pozzolanic activity and cement paste hydration process.



a) b)

Fig. 2: Scanning electron micrographs of CS containing as crystalline phase mullite (M): a – as supplied, b – crushed spheres.

The resulting sizes of un-broken particles and specimens after 2 and 6h long grinding time are shown in Tab.2. The grinding time didn't change the intensity of diffraction maximum of crystalline phases, remaining the intact mullite or quartz in all cases.
In order to determine the influence of CS to the properties of concrete pozzolanic activity, for three dispersion samples were delaminated.
Pozzolanic activity, expressed as the amount of spent reactive CaO after 3, 7, 24 hours, as well as, after 3, 7, 14 and 28 days was tested. The measurements of pozzolanic activity are based on the reaction between free lime and pozzolanic additive (CS). During pozzolanic reaction, the free lime reacts with pozzolanic additive, thus the simplest way how to follow the dynamics of pozzolanic reaction is either to measure the amount of calcium hydroxide or the amount of un-reacted pozzolana. Pozzolanic activity for CS is indicated in Figure 3.

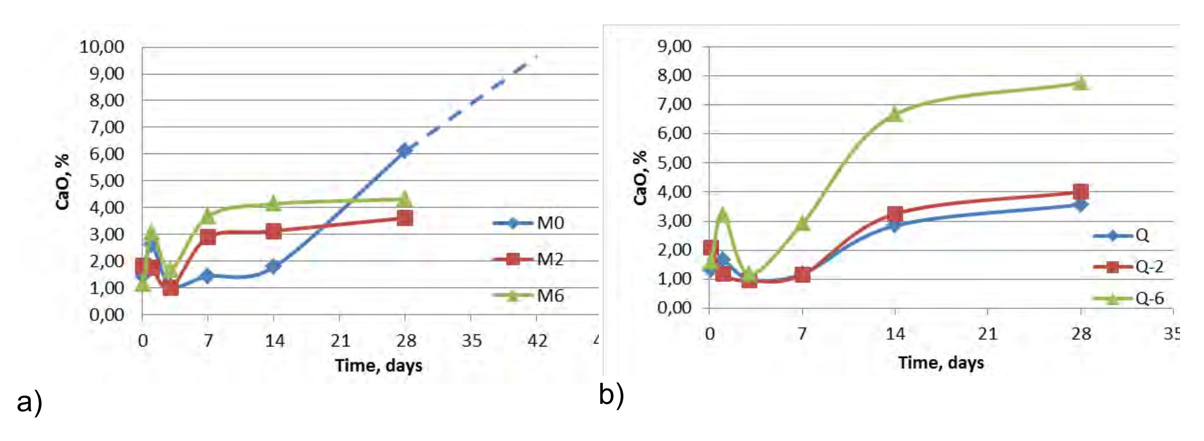


Fig. 3: Pozzolanic activity of CS dependence on dispersion and treatment time in $Ca(OH)_2$ solution. a – pattern 1 (M), b – pattern 2(Q).

As shown in Fig. 3b, pozzolanic activity of quartz containing samples, after curing for 14 days grown rapidly. Pozzolanic activity increased by decreasing the size of CS (Q). A different curve is reached with pozzolanic activity for mullite containing CS. After 14 days of treatment in $Ca(OH)_2$ solution, a sharp increase in activity for unbroken specimens can see and after 28 days exceeds a activity of particles with sizes of 0.3-12 μm.
The rapid increase in pozzolanic activity after 14 days can be explained by high content of amorphous SiO_2, a specific character of the crystalline structure of mullite and a structural collapse (an increased amounts of reactive Al_2O_3) by treatment in $Ca(OH)_2$ solution, while previously crushed particles exhibited more stable pozzolanic activity.
The crystal structure of mullite is characterized by chains of edge-connected AlO_6 octahedra running parallel to the crystallographic *c*-axis. These are very stiff chains, cross-linked by tetrahedral chains consisting of $(Al,Si)O_4$ tetrahedra. In mullite some of the oxygen atoms bridging the tetrahedra are removed for charge compensation. This gives a rise to the formation of oxygen vacancies and of so-called tetrahedral triclusters [13]. Anisotropy of the bonding system of mullite has a major influence on the anisotropy of its physical properties and to chemical durability, in this case – to activity.
SEM images, as can see in Fig.4a, after processing of M0 pattern in Ca $(OH)_2$ solution demonstrate swelling, amortised surface of sphere, but Q pattern remains without significant changes on the surface of the sphere. On the surface of CS (M) and broken places can see the formation of amorphous white deposit and crystalline phase - calcium aluminates, Fig.5.

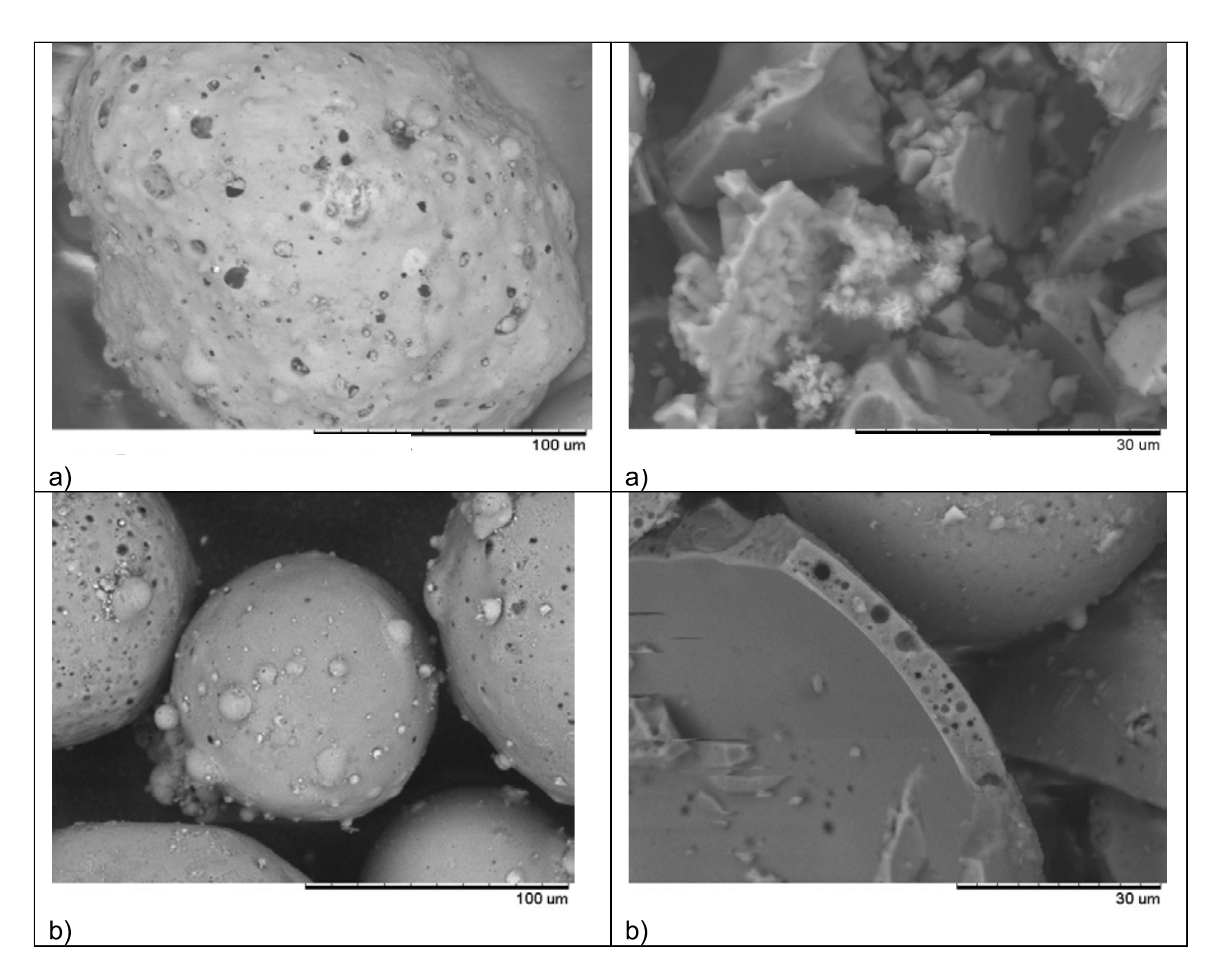


Fig. 4: Scanning electron micrographs of CS after treatment in $Ca(OH)_2$ for 28 days: a – pattern 1(M), b – pattern 2(Q).

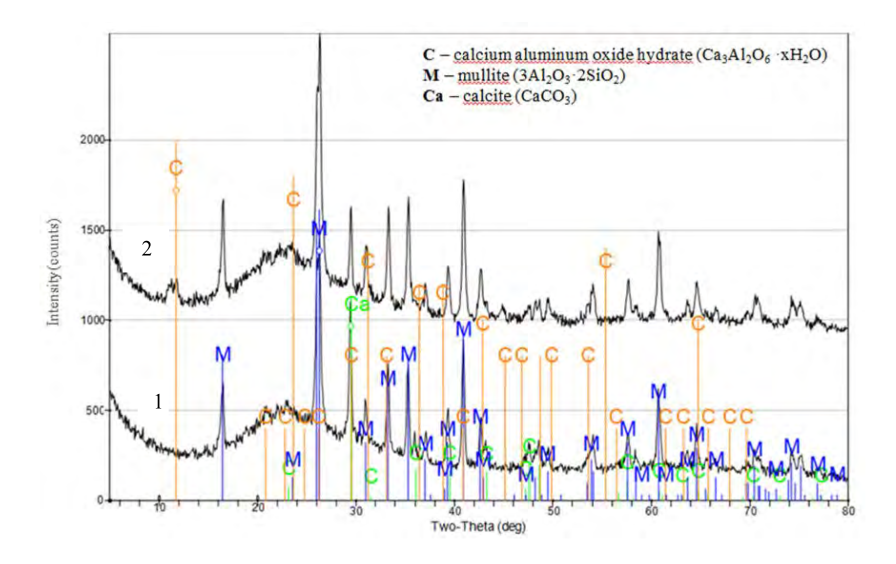


Fig. 5: XRD of CS (M) after treatment in $Ca(OH)_2$: 1 –7 days , 2 - 28 days.

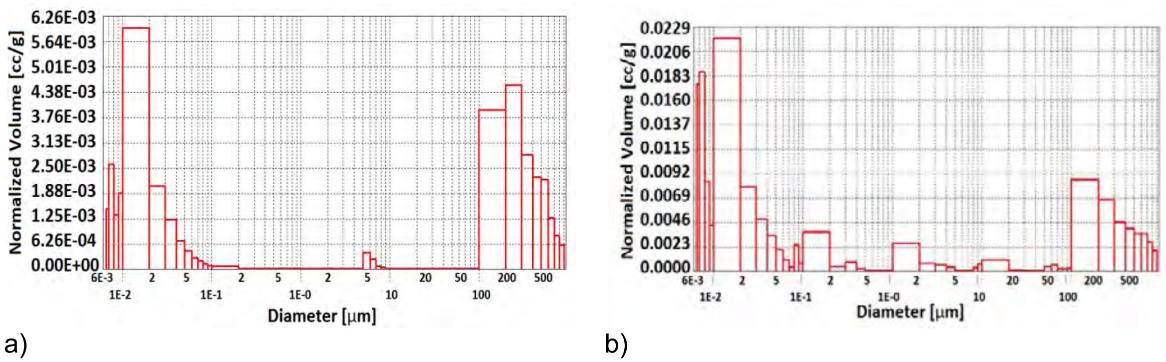
3.2. Interaction between cement and CS

A second step was the investigation of behaviour of CS (M0) in cement paste.
It was found that with increasing the concentration of the studied CS (M0) from 5 to 40 % by volume, at constant water/cement ratio (W/C=40), flow ability of fresh cement paste's (tested with a shaking table) and density for 28 days hardened cement paste's decreased, Tab. 4.
The compressive strength of the cement paste samples with CS in all cases has been lower as compared to the reference sample (cement paste). Due to the formation of the crystalline phases, compressive strength increased, by maintaining the same sequence.

Tab. 4:
Properties of samples with CS spheres

Composition	Flow ability, mm	Density, kg/m^3		Compr. strength, MPa	
		28 days	24 month	28 days	24 month
Reference-R	-	1840	1820	78.60	87.80
Samples with CS					
M0- 5	-	1715	1700	76.20	78.20
M0-20	240	1647	1640	72.70	74.48
M0-30	190	1595	1590	71.98	73.50
M0-40	135	1565	1570	71.00	73.10

The test of the water absorption for specimens containing CS 5….40 % shows total weight decreasing by high amount of filler. Saturation after 24 hours decreased from 16.50% to 13.45%. The cumulative uptake of water after 120 min. has shown a linear relationship with the square root of time in minutes.
A total volume of open porosity for all cement paste samples, filled with CS, was greater as compared to reference sample (pure cement paste).
Porosity: for reference sample: 2
For filled samples: M0-5 - 5.10%, M0-20 - 5.11%, M0-40 - 9.35%.
The pore distribution test showed increase pore in size 10^{-1} μm by inject into cement paste 5% M0 (with the highest pore volume $5.64 \cdot 10^{-3}$ $cm^3 \cdot g^{-1}$ in this range) and a significant increase in the content of a pore size in range 100 to 950 μm (with a pore volume of $4.38 \cdot 10^{-3}$ $cm^3 \cdot g^{-1}$ in this interval), Fig. 6.



a) b)

Fig. 6: Pore size distribution in the samples filled with CS (M0). Content of spheres: a – 5%, b – 40%.

A highest volume of pores for sample M0-40 has been found in range of pore diameter between $6 \cdot 10^{-3}$ to 2 µm, reaching maximum volume of 0.020 $cm^3 \cdot g^{-1}$. During test, a significant increase in pore volume was found in pore diameter range between 100 to 950 µm, reaching maximum volume of 0.009 $cm^3 \cdot g^{-1}$. A total volume of pores with diameter under $2 \cdot 10^{-1}$ and above 100 µm significantly increased by increasing the concentration of CS up to 40 % by volume.
The results can be affected by collapsing of spheres under high working pressure (up to 400 MPa) in the chamber of mercury porosimeter. However, a significantly high influence of such process was not observed during the tests.
The distribution of pore diameter and a total volume of opened pores, as well as, the compressive strength and density of cement paste samples clearly shows increased volume of total and opened pores by increasing the concentration of CS (M0) up to 40 % by volume at selected cement paste mix design and conditions of cement paste preparation.
The amount and the size of the pores can be changed by low chemical durability filler, when interaction of $Ca(OH)_2$ of cement paste continue and resulted to collapsing of spheres.
Broken spheres characterized the mullite (M) containing CS, but quartz (Q) containing spheres remained intact, Fig. 7. No one damaged CS by reaction with cement paste was observed in images, Fig. 7a. CS(Q) is inactive and are working only as reinforcing filler in cement paste structure.

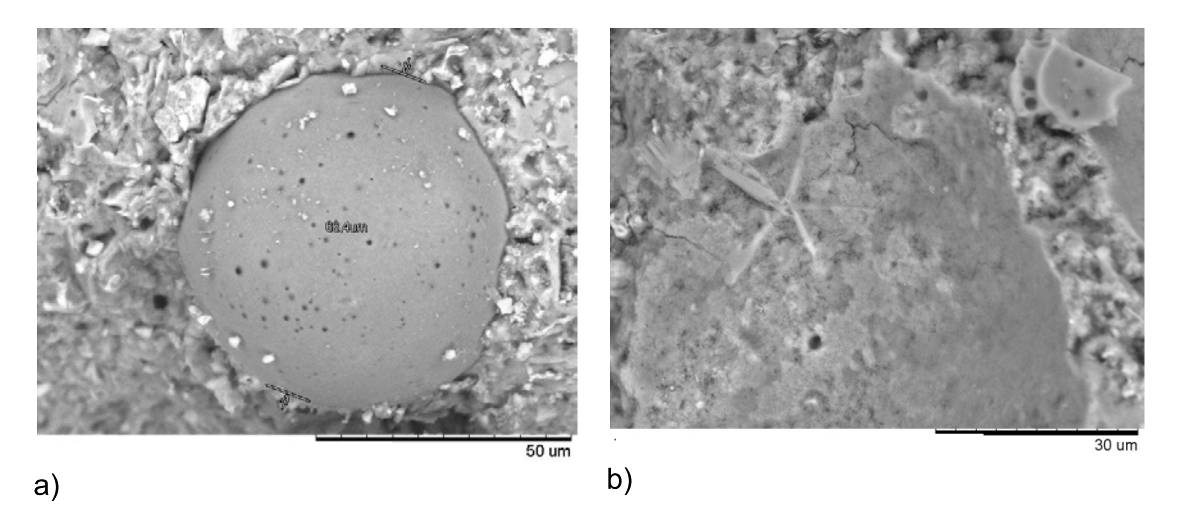


Fig. 7: Scanning electron micrographs: a- CS(Q) specimen, b –CS(M) specimen after 24 months.

4. Conclusions

The influence two composition of CS containing as crystalline phase mullite or quartz for production concrete was studied.
The pozzolanic activity of CS (Q) significantly depend on dispersion and treatment time in $Ca(OH)_2$ solution. Due to high content of amorphous SiO_2, the specific character of crystalline structure of mullite and structural collapse (increase amounts of reactive Al_2O_3) after 14 days treatment of M specimens, a sharp increase in activity of spheres exceeded an activity of fine-grained particles. On the surface of CS (M) and broken areas, formation of amorphous white deposits and crystalline phase - calcium

aluminate has been observed. CS (Q) pattern remains without significant changes on the surface of the sphere.
Investigation behaviour of CS in cement paste showed pozzolanic activity of mullite containing CS and inactive character of crystalline quartz containing CS.
Investigated CS dependent on chemical composition can be recommended both as reinforcing filler (crystalline quartz containing) and pozzolanic additive (mullite containing) in cement paste structure.

References

[1] Barbare, N.; Shukla, A.; Bose, A.: *Uptake and loss of water in a cenosphere–concrete composite material,* Cem. Concr. Res. 33(2003)10, pp. 1681–1686.

[2] Jozic, D.; Zelic, J.: *The effect of fly ash on cement hydration in aqueous suspensions*, CeramicsSilikaty, 50(2006) 2, pp. 98–105.

[3] Wesche, K.: Ed., *Fly Ash in Concrete: Properties and performance*. Taylor & Francis, 1991.

[4] A. C. A. Association, *Fly ash facts for highway Engineers*. Washington, DC, 2004.

[5] Landman, A.A.: *Literature review of fly ash in aspects of solid-state chemistry of fly ash and ultramarine pigments*. University of Pretoria, 2003.

[6] Fenelonov,V.; Mel'gunov, M.; Parmon, V.: *The properties of cenospheres and the mechanism of their formation during high-temperature coal combustion at thermal power plants*, KONA Powder Part. J., 28(2010) 28, pp. 189–208.

[7] Lilkov, V.; Djabarov, N; Bechev, G.; Petrov, O.: *Properties and hydration products of lightweight and expansive cements. Part 2: Hydration products,*Cem. Concr. Res. 29(1999), pp. 1641-1646.

[8] Zaetang, Y.; Wongsa, A.; Sata, V.; Chindaprasirt, P.: *Use of lightweight aggregates in pervious concrete*, Constr. Build. Mater. 48(2013), pp. 585-591.

[9] Mertens, G.; Snellings, R.; Van Balen, K.; Bicer-Simsir, B.; Verlooy, P.; Elsen, J.: *Pozzolanic reactions of common natural zeolites with lime and parameters affecting their reactivity*, Cem. Concr. Res., 39(2009), pp.233-240.

[10] Chindaprasirt, Prinya; Jaturapitakkul, Chai; Sinsiri, Theerawat: *Effect of fly ash fineness on compressive strength and pore size of blended cement paste,* Cement & Concrete Composites 27(2005), pp.425–428.

[11] Massazza, M.F.: *Structure of pozzolana and fly-ash and the hydratation of pozzolanic and fly ash cements.* 7th Int.r. Congress on Chemistry of Cement, Paris,1980, Proc.: vol 4(1981),pp. 85-91.

[12] Massazza, M.F.; Costa, U.: *Aspects of the pozzolanic activity and properties of pozzolanic cements*, II, Cemento 76(1976), pp.3-18.

[13] Schneider, H.; Schreuer, J.; Hildmann, B.: *Structure and properties of mullite-A review*, J. Eur. Ceram. Soc., 28(2006) 2, pp. 329–344.

Autors:

Janina Setina
Dr.sc.ing., Senior Researcher,

Head of Testing Laboratory of Silicate Materials, Riga Technical University, P.Valdena Str. 3, Riga LV-1048, Latvia

e-mail: janina@ktf.rtu.lv

Janis Baroninsh
Mg.Chem.

Department of Materials Engineering, Tallinn University of Technology, Ehitajate tee 5, 19086 Tallinn, Estonia

e-mail: jbaronins@gmail.com

Samigov N.A., Djalilov A.T., Turapov M. T., Karimov M.U., Samigov U.N.

Development and Research of Cement Composites with Complex Chemical Additives of New Generation

1. Indroduction

By cement compositions (concrete, mortar, etc.) used in hydraulic and road construction, high demands on durability, which is primarily estimated frost and water resistance. The complexity of variety and technical problems in the construction industry creates new challenges to improve the composition of concrete and mortar based on cement compositions. One solution to these problems is the creation and use of new integrated chemical additives for cement compositions - mix concrete, mortar and the like, efficiently combining the necessary technological and operational characteristics [1].

In recent years, sharply increased the demand for cement-based concrete with complex multi-component modifiers, that meet the requirements of modern construction. This is due to the growing trend of the use of high-quality concrete, the creation of new technical and design solutions, the need to improve the reliability, durability and cost of construction. Complex modifiers are a powerful means of managing and controlling the properties of concrete, including and monolithic [2].

The introduction of the cement and concrete compositions of different modifiers is today an integral part of the technology. This is due to the ability at relatively low cost to obtain substantial change of technological properties of concrete mixtures and building-technical properties of concrete.

Among the main requirements for high-quality monolithic concrete include high early strength and frost resistance, high modulus of elasticity and volume stability, low permeability to water. Therefore, more and more attention is paid to research surfactant additives air-entraining action, actively influencing the structural and rheological properties of the concrete mix, structural porosity of the cement stone, as well as the energy state of the aquatic environment, and solid phase of the cement compositions. On the other hand a large amount of research carried out by scientists to study fine minerals that enhance and regulate the structural properties of the concrete mix, such as fullness, bleeding [3].

Currently, there is no doubt and dispute about that - whether or not to engage in research on the use of surfactants and the structure forming additives. The issue resolved as a result of the accumulation of a sufficiently long and large-scale scientific and practical experience. The use modifiers of concrete for the impact in the right direction on the processes occurring in the cement systems (cement paste, mortar and concrete mixtures, cement stone, mortar and concrete) from mixing until the acquisition of the desired properties, is an important means of improving the technology of concrete. However, the attention of scientists design issues require complex structure modifications, development of criteria for the selection and evaluation of chemicals and minerals in terms of their synergetic action, describe the stability and bifurcations modified cement systems [4].

2. Results and discussion

It was obtained complex additive for cement compositions comprising a superplasticizer Dj-1, water repellent, antifreeze and corrosion inhibitor.

Compositions and physical - chemical characteristics of the cement compositions shown in Table

Test example	Consumption of supplements,% by weight of cement	The composition of complex additives, mass.,%				The freezing temperature of the liquid phase, °C	Slump, cm	Waterproof, mark	Frost resistance, cycles	Compressive strength, MPa (after 28 days).
		Superplasticizer Dj-1	Ammonium polyphosphate	Calcium formate	Calcium stearate					
1	2	37	3	30	30	-16	23	W14	600	50
2	2	25	3	42	30	-18	18	W14	900	53
3	2	27	3	28	42	-14	18	W18	700	46
4	2	35	5	30	30	-15	20	W15	800	48
5	2	30	10	30	30	-15	21	W15	700	44
6	2	25	25	25	25	-12	24	W8	500	32

Thus, the effect of complex additives for cement compositions early structure formation at low temperatures should be assessed taking into account the simultaneous processes: the formation of its own structure of cement materials and processes of ice formation, each of which can be determined depending on the temperature conditions of hardening. It was found that at -18 ° C and below the formation of its own structure of cement compositions practically stops, and processes of ice formation are decisive [5].

4. Conclusions

Also set high mobility and udoboformuemost, high density and strength cement compositions with complex solutions additives. The optimum flow rate of the complex additive is 2% by weight of the binder.

References:

[1] Gamaliy E.A. Complex modifiers based on ether polycarboxylates and active mineral additives for heavy structural concrete: diss. of a cand. tech. sci: 05.23.05 / Gamaliy E.A. - Chelyabinsk, 2009. -217 p.

[2] Ibragimov R.A. Heavy concrete with complex additive on the basis of ether polycarboxylates: diss. of a cand. tech. sci: 05.23.05/ Ibragimov R.A. – Kazan, 2011. -184 p.

[3] Ramachandran V.S. " Concrete admixtures. Reference guide ", M.: "Stroyizdat", 1988. 244 p.

[4] Batrakov V. G. Modified concrete. Theory and practice - M.: Technoprojekt. 1998.- 768 p.

[5] Ramachandran V.S. Applying differential thermal analysis in chemistry of cements – M.: "Stroyizdat", 1977. - 408 p.

Autors:

Dr Tech. Sci.. Samigov N.A. samigov@mail.ru

Tashkent Architecture and

Construction Institute

Navoi str. 13

100011 Tashkent

Sopov, V.P.; Tkachuk, A.I.

MODIFYING THE MICROSTRUCTURE OF THE CEMENT STONE CHEMICAL AND MINERAL ADMIXTURES

Introduction

The process of pore formation of cement stone is much more complicated than the mono-mineral binders one. The main role in the formation of structures play hydrosilicate and calcium hydroxide, which make up the bulk of tumors cement stone. Despite the huge morphological variety of other tumors hydrated hardened cement paste their impact on certain physical and mechanical properties is deterministic in nature and can be predicted in advance. The basic properties of the cement stone - the strength, permeability, frost, etc. are determined by micropores ensemble with corresponding size distribution. Changes of the pore sizes in the range of 2 to 100 nm can dramatically change the properties of the cement stone and thus make it possible to manage the character pattern on the formation stage of hardening. One of the levers of control of cement stone structure formation is the use of chemical admixtures and mineral additives.

Samples and methods of research

Thermoporometry method was to study the effect of chemical and mineral additives on the character of the pore formation of three types of cement: Portland cement CEM I 42,5R and slag Portland cement CEM II B-S 32,5 R, differing by mineral composition, the content of the slag, speed hydration and character of structure formation.

At the heart of the thermoporometry method is the dependence of the crystallization temperature of the pore fluid on the size pores [1].

The crystallization of free water requires two conditions.

The first condition is the equality for all phases of pressure, temperature and chemical potentials expressed by the Gibbs-Duhem [2-3]:

$$S_l dT - V_l dp + m_l d\mu = 0,$$
$$S_s dT - V_s dp + m_s d\mu = 0, \qquad (1)$$
$$S_g dT - V_g dp + m_g d\mu = 0,$$

where S - the entropy; T - temperature; V - volume; p - pressure; m - mass; μ - chemical potential; indices l, s, g denote respectively liquid, solid and gaseous phases.

The second condition - the presence of ice nucleus with dimensions $r_{cr} = \frac{2V\sigma T_0}{H_m \Delta T}$, (2)

where σ - the surface tension at the interface; H_m - heat of fusion of ice.

From (2) it is clear that the size of the critical nucleus decreases with supercooled liquid.

Availability interface "solid - liquid", for example in the pores causes the layered structure of water near the surface of the solid body, which leads to a weakening of the hydrogen bonds between the molecules belonging to different layers. The deformation of the hydrogen bonds indicates occurrence of inhomogeneities in the liquid and, consequently, lowering of the crystallization temperature in the boundary layer.

In this case, the triple point, which corresponds to the equilibrium phases is absent. The equilibrium temperature and pressure phases are determined from the curvature of the meniscus, and their value depends on the magnitude of the surface energy. Therefore, the equation of Gibbs-Duhem in this case is:

$$S_i dT - V_i dp_i + m_i d\mu_i = 0 - to\ phase, \qquad (3)$$

$$S_{ik} dT - D_{ik} d\gamma_{ik} + m_{ik} d\mu_{ik} = 0 - for\ the\ interface,$$

where D_{ik} - the surface area of the section; γ_{ik} - interfacial energy (interfacial).

Considering that the chemical potentials of the interface and the size ratio between the crystallization temperature of the pore fluid, and pore sizes can be represented as

$$\frac{1}{R_p} = \frac{1}{2\gamma_{sl}} \int_{T_0}^{T} \frac{(S_s - S_l)}{V_l} dT = \frac{1}{2\gamma_{sl}} \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta S}{V_l} dT. \qquad (4)$$

Equation (4) allows the crystallization temperature of the pore fluid to determine pore sizes in which the crystallisation occurs.

Results and discussion

Hardening of all types of cement during 1 day is accompanied by the formation of porous structure with two areas micropore size distribution, characteristic and capillary gel micropores. For Portland cement in the range 2,2…22 nm pore distribution with peaks at 2.36; 2.45 and 14.6 nm. For slag Portland cement SPC distribution area micropores narrows to a range of 3.1 ... 6.6 nm with a maximum at 3.4; 3.7 and 6.3 nm. The volume of micropores is increased by 1.3 times as compared with Portland cement PC and amount 0.46 cm^3/g. This is due to the slower binding of mixing water during hydration slag Portland cement, formation hydrogehlenite and hydrogarnets and hydrosilicates calcium with less of basicity, the hardening of portland cement. The consequence is a reduction in the size of the capillary and the formation of micropores low density LD C-S-H with a porosity in the range of 3.1 ... 4.2 nm.

Gel microporosity at SPC is only 7.6% of the total porosity, the same indicator at the HRC - 47%. Consequently, the amount of formed calcium hydrosilicates composed of cement paste at 40% greater than the SPC for the same curing time.

Hardening VGTS-73 accompanied by the formation of micropores in the range of 3.5 ... 12.5 nm with a maximum allocation at 5.5 and 6.9 nm. The high content of aluminate cement in the composition promotes rapid hydration processes and the flow of capillary formation of micropores with an almost complete absence of gel. Moreover, the total volume of micropores in one day and a maximum of 0.56 cm^3/g.

To study the effect of surfactants on the formation of a microporous cement stone were chosen Lignosulfonate technical LST, polymetilennaftalinsulfonat C-3 and polycarboxylate FM 11. Investigated samples at 1 and 3 days of normal hardening.

As the results thermoporometry, introduction of surfactant contributes to changing the nature of the pore size distribution and volume in the early stages of hardening cement (Fig. 1-2).

So during the hydratation of Portland cement with the addition of 0.2% lignosulfonate the total porosity reduces from 0.95 to 0.68 cm^3/g. The area of distribution narrows to a range of 3.4 ... 11.5 nm, most of which occurs in the area of capillary micropores.

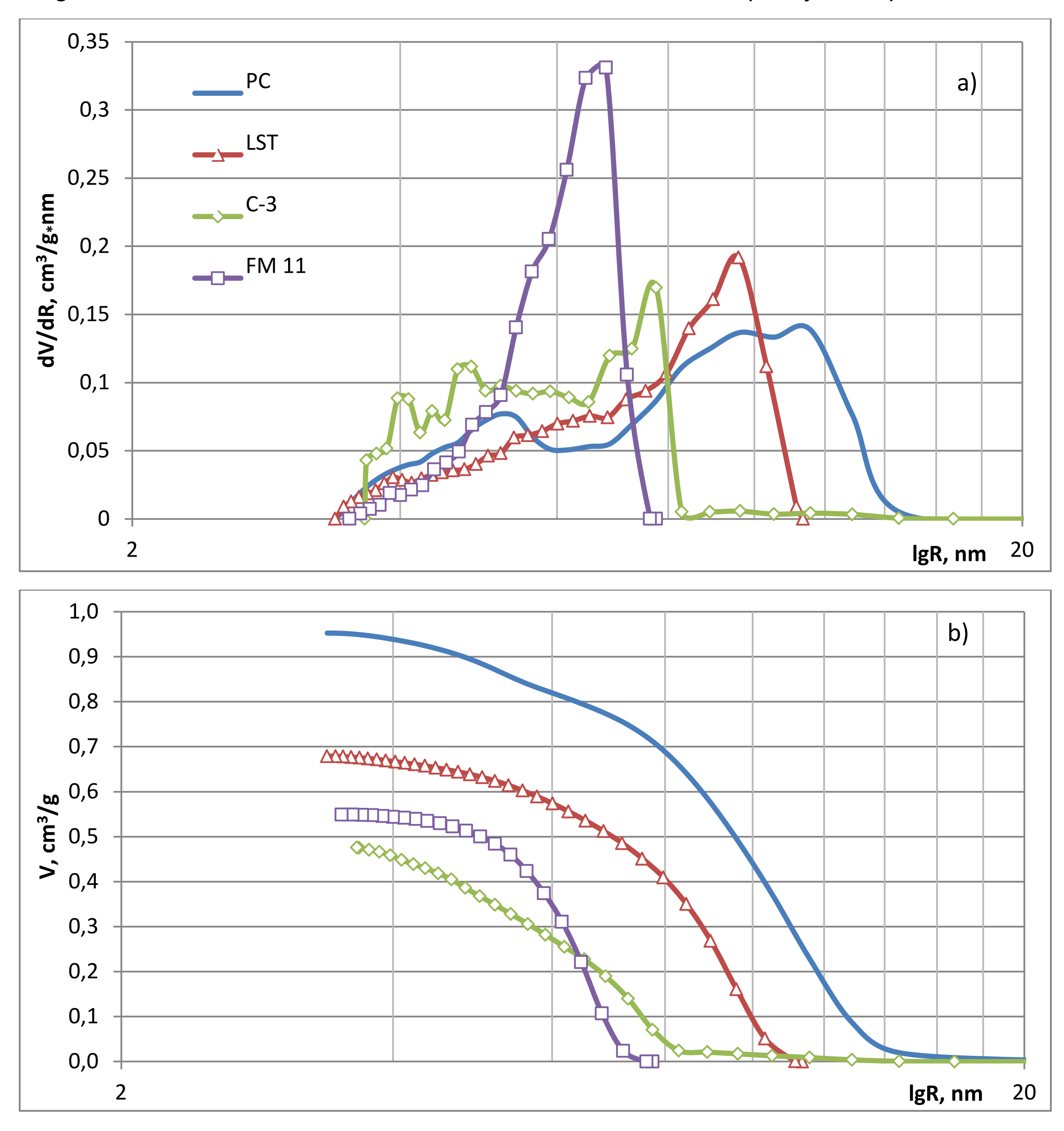


Figure 1

Effect of surfactants on the structure of cement stone in the early stages of hardening Portland cement. a) the pore size distribution; b) a total pore volume

In the presence of LST (Fig. 2) slag Portland cement is accompanied by the slight increase in capillary micropores while reducing total volume and preserving the character of the size distribution.

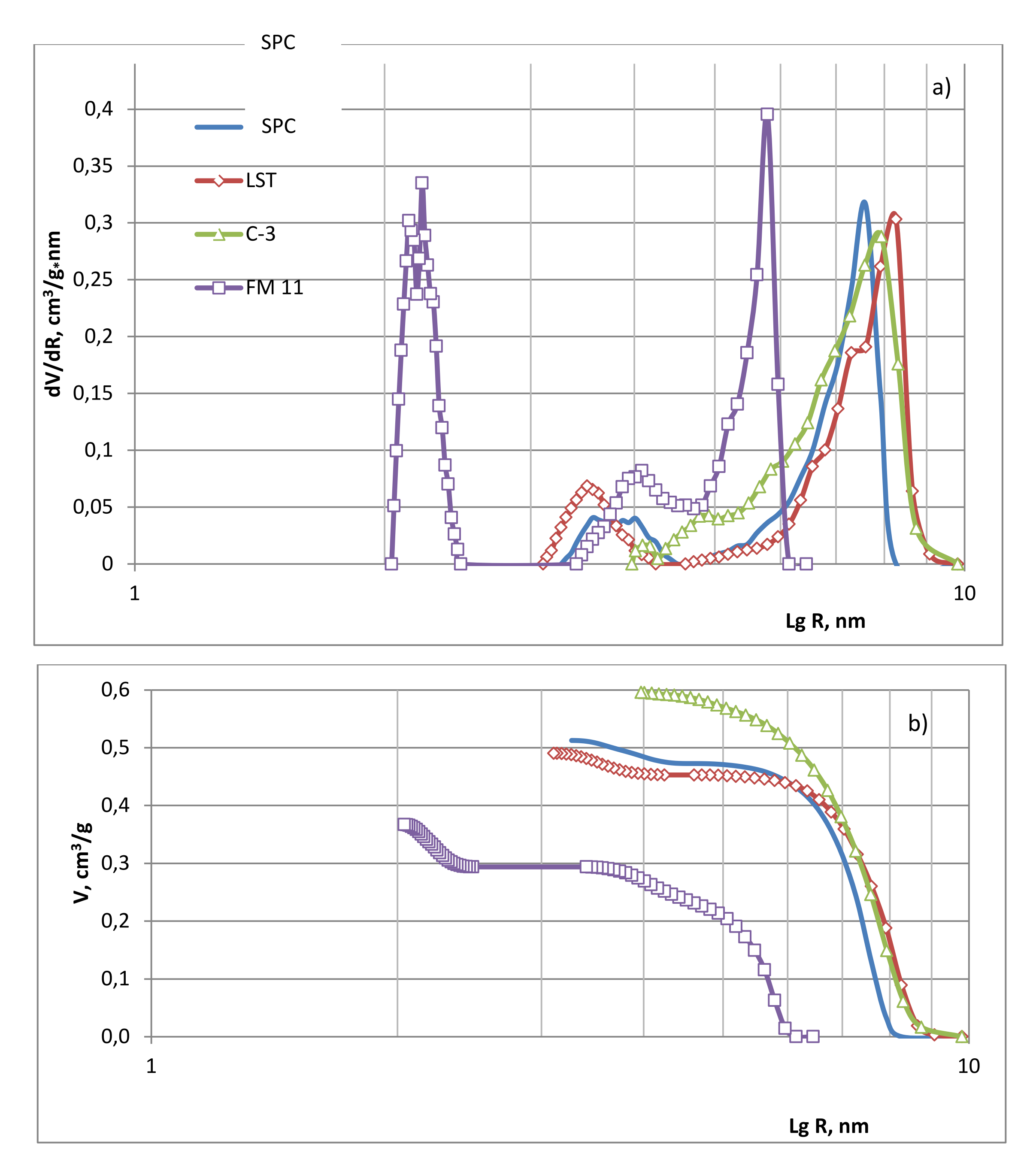


Figure 2

Effect of surfactants on formation the structure of cement paste at early stages of hardening of slag Portland cement. a) the pore size distribution; b) by the total volume

Upon hydration of Portland cement C-3 the microporosity range 3.7 ... 14.6 nm is formed characteristic for the sample without admixtures. The total pore volume is reduced by 2 compared to a control sample. Upon hydration of slag Portland cement in the presence C-3 total micropore volume increases from 0.51 to 0.6 cm^3/g, while narrowing the pore size distribution.

Superplasticizer FM-11 promotes the formation on the early stages of hardening of the small pore microstructure during solidification of both kinds of cements with almost equal ratio between the gel and the capillary porosity. The total volume of micropores during the hardening of the Portland cement with polycarboxylate decreases almost by two times compared with the control sample of the same age. Hardening slag Portland cement within 1 day only in the presence of FM-11, microporosity is formed with a smaller volume than that of the sample without admixture. This is due to the prevailing steric effect of the additive and the formation of a dense particle packing cement and hydrated new formations, at the earliest stages of hardening. This results a minimum micropore volume of the samples with the admixture of FM-11.

Surfactants contribute to the formation of several types of gel micropores that, in our opinion is specified by the type of packaging hydrosilicate gel globules. As a result high-density calcium hydrosilicates HD with the micropore size of 2 ... 3 nm and a low-density LD C-S-H - 3 ... 5 nm are observed [4-5].

Furthermore, the effect of the surfactant is associated with the formation of crystal nucleus on the surface of tumors adsorption layers, which creates a specific potential barrier for their growth. Slowing individual embryos causes an increase of their quantity and dispersion of crystal products of the cement hydration and hydrolysis. As a consequence, this leads to the formation of highly dispersed small pore microstructure of cement paste and has a positive effect on the density, capacity and deformability of concrete tensile limit.

It was studied the effect of mineral additives (microsilica and metakaolin) on the formation of a porous cement stone. Dosage of additives was 10, 15 and 20% by weight of cement.

The introduction of microsilica is not accompanied by a qualitative change in the structure of micropores during the hardening of the Portland cement. A slight displacement of the maximum of the micropore distribution toward smaller sizes within the area specific to the control characteristic of the sample is observed. Thus there is a significant decrease in the total micropore volume to 0.6 cm^3/g to 0.16 $cm^3\backslash g$ at 15% additive dosage. Increasing of the amount of additive to 20% leads to a sharp increase in the total micropore volume to 0.52 cm^3/g.

A similar situation is observed with the introduction of metakaolin.

With the introduction of 15% metakaolin total volume of micropores is reduced by 6 times, the maximum pore size distribution shifts from 9.8 nm to 4.8 nm.

The character of the influence of of microsilica and metakaolin during the hardening of the slag Portland cement keeps the same trends - the total volume of the micropores and a maximum pore size distribution are reduced.

Due to the high surface area mineral additives fill the space between the grains of cement, that leads to the formation of a dense packing of particles of the solid phase at the beginning of hydration. This reduces the total number of capillary micropores.

Moreover, microsilica and metakaolin have a high surface energy. Therefore, they are specific centers for formation of hydrosilicates calcium on their surface. This leads to a significant increase in the density of the cement stone.

CONCLUSIONS

It is established that the modification of the microstructure of the cement stone by means of a surfactant reduces the total volume of the micropores without changing the character of pore size distribution. In the presence of surfactants in the early stages of hydration of cement stone structure, a gel porosity isn't formed, that is associated with the formation of adsorption layers of molecules of the admixture on the surfaces of cement grains and neoplasms.

It is fixed, that the cement stone porosity characterized by a minimum value of pore radius and an optimal ratio between volumes of pores of the gel and the capillary pores can be obtained by complex using of chemical admixtures and mineral additives.

The role of mineral additives in the formation of the microstructure of cement stone is shown.

REFERENCES:

[1]. Ушеров-Маршак А.В., Сопов В.П. Термопорометрия цементного камня. // Коллоидный журнал, 1994, т.56, №4. – с. 600-603.

[2]. Stockhausen N., Dorner H., Zech B., Setzer M.J. *Untersuchung von Gefriervorgängen in Zementstein mit Hilfe der DTA*. // Cem. Concr. Res., 9. – 1979. – s. 783-794.

[3]. Brun M. Lallimand A. Quinson J.F., Eyraud Ch. *New method foe the simultaneous determination of the pore size and the shape of pores - the thermoporometry* // Thermodinamica Acta.- 1977.- № 21.- P. 67-78.

[4]. Jennings H.M. A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste. // Cement and Concrete Research. - 30(1). – 2000. – pp.101-116.

[5]. Ulm F.-J., Constantinides G., Heukamp F. H. Is concrete a poromechanics material? - A multiscale investigation of poroelastic properties. // Materials and Structures / Concrete Science and Engineering, Vol. 37. – 2004. – pp. 43-58.

Contact Information:
Prof., Dr Sc. Sopov Victor;
Eng. Tkachuk Alexander
Kharkiv National University of Civil Engineering and Architecture
Sumskaya str. 40
61002 Kharkiv
Ukraine
vsopov1959@mail.ru

Tolmachov S.N., Belichenko O.A.

Verbesserung der Qualität der Zementverbundwerkstoffe durch die Anwendung von Kohlenstoff-Nanoteilchen

1. Einleitung

Die Verwendung der Nanotechnologien führt zur Verbesserung sowohl der Qualität von Baustoffen als auch zur Entwicklung von absolut neuen Stoffen mit Wettbewerbsfähigen Eigenschaften. Zum Beispiel besteht die Möglichkeit, einen modernen Hochleistungsbeton (High Perfomance Concrete) mit hoher Leistung, Festigkeit, Langlebigkeit, geringer Abrieb und zuverlässigen Barriere-Eigenschaften gegenüber der Stahlbewehrung zu entwickeln. Nach wissenschaftlichen Berechnungen kann ein solcher Beton bis zu 500 Jahren dienen. Um einen solchen Beton zu erstellen, werden ultradisperse Nanoteilchen verwendet. Nanotechnologien bedeuten in diesem Sinne Entwicklung und Verwendung von Stoffen, deren Funktion durch „Nanostruktur“ bestimmt wird, d.h. geordneten Fragmenten mit einer Größe von 1 bis 100 nm [1]. Der Molekularnanocluster ist eine geordnete räumliche Struktur, die durch molekulare Interaktionskräfte verbunden ist. Die Nanoteilchen werden erfolgreich in Elektronik, Informationstechnologie, Mikrobiologie, Medizin und anderen Bereichen verwendet. Der Forschung im Bereich von Baustoffen fehlt eine einheitliche Sicht auf die Prozesse der Strukturbildung der Zementverbundwerkstoffe im Verbund mit verschiedenen Arten von Nanoteilchen. Deswegen ist die Untersuchung des Mechanismus der Strukturbildung auf unterschiedlichen Ebenen der Straßenzementbetonstruktur im Verbund mit Kohlenstoffnanoteilchen sehr aktuell. Wichtig ist auch die Tatsache, dass die Nanoteilchen befinden sich in kolloidalem dispersen Zustand und befolgen allen Gesetzen der Kolloidalchemie. Basierend auf diesen Erkenntnissen konzentriert sich die Forschung an der Kharkower National Universität für Auto und Straßenbauingenieurwesen im Institut für die Technologie der Straßenbaustoffen auf folgende Aufgaben: die Untersuchung des Erscheinungsbildes des Einflusses von Nanoteilchen auf die Festigkeit und den Prozess der Strukturbildung des Straßezementbetons gemäß der kolloidalen und physikalischen Chemie und physikalisch-chemischen Mechanik von dispersen Systemen und Stoffen.

2. Versuchsdurchführung

2.1. Ausgangsmaterial

Die Studie verwendet die folgenden Materialien: Zement ohne mineralische Zusätze, um die Aktivität im Alter von 28 Tagen 49,3 MPa, Quarzsand Fraktion 0,14...2,5 mm, zerkleinert Granit Fraktionen 5-10 und 10-20 mm. Zum Mischen von Beton verwendet destilliertes Wasser. In der Zement-System wurde Kohlenstoff-Nanoteilchen (KNT) von 10^{-7} bis 10^{-8} m in der Wassersuspension (Hydrosol). Die Wassersuspension wurde durch Dispergieren von Kohlenstoffteilchen in einer Ultraschall-Dispergiervorrichtung hergestellt [2]. Die Konzentration KNT 0,9 g/Liter. Proben der Zementstein und Beton hat unter Normalbedingungen bei einer Temperatur von +20ºC und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 95 % auszuhärten.

2.2. Experimental Process

Führen wir eine Studie, um die Wirkung auf die Abbindezeit KNT Zementleim nach Standardverfahren zu bestimmen. Gemessenen Electrokinetischpotential (ξ -

Zetapotential) durch ein Verfahren, basierend auf dem Phänomen der Elektrophorese unter Verwendung Tchaikovsky Einrichtung [3]. Um die Auswirkung auf die rheologischen Eigenschaften der Zement KNT Prüfverfahren Bestimmung wurde für die Bestimmung der Mobilität entwickelt (face brechen Kegel) und die Viskosität der Zementpaste unter der Einwirkung von Vibrationen [4]. Physikalische und mechanische und Betriebseigenschaften des Zementverbundstoffe wurden durch Standardverfahren, die mit den geltenden Vorschriften bestimmt.

3. Ergebnisse und Diskussion

Um die Auswirkung auf die rheologischen Eigenschaften des KNT Zementpaste studieren, ein Verfahren zur Bestimmung der Mobilität und Viskosität unter dem Einfluß von Vibrationen entwickelten wir [4].

In der Tab. 1 zeigt die Ergebnisse der Bestimmung der Beweglichkeit des Zementpaste (Konusfläche Brechen) unter dem Einfluss von Vibrationen, je nach dem Inhalt des KNT mit Wasserzementwert 0,28. Für die geplante Zusammensetzung der Zementpaste mit unterschiedlichen Inhalten KNT beobachtete Veränderung der Fließbarkei (Gesicht brechen Kegel) der Zementpaste. Offensichtlich ist für die Zementpaste mit dem Inhalt des KNT 0,0225% von m_z es einen signifikanten Anstieg in der Bruchfläche Konus (Fließbarkei). Um die Kontrollzusammensetzung der Konusfläche Brechen von 11,2 cm zu steuern und für die Zusammensetzung mit dem Inhalts des KNT 0,0225% von m_z der Bruchfläche Konus gleich 14,0 cm. So der Bruchfläche Konus der Zementpaste mit KNT 0,0225% von m_z sich vergrößern um 25 % erhöht gegenüber der Kontrollzusammensetzung. Weitere Erhöhung der KNT bis 0,09 % von m_z führt zu reduzierten der Bruchfläche Konus auf 12,2 cm. Für die Zementpaste mit dem Inhalt des KNT 0,18% und 0,27% von m_z beobachtet Stabilisierung der Bruchfläche Konus der Zementpaste.

Tab. 1:
Die Ergebnisse der Bestimmung der Fließbarkei und Viskosität der Zementpaste, je nach dem Inhalt des KNT

№	Konzentration KNT in Hydrosol g/Liter	Der Gehalt des KNT im Zementleim, % des m_z	Blurred Kegel, R_k, sm	Die Viskosität η, Pa·sek
1	0	0	11,2	6,2
2	0,013	0,0045	11,7	6,0
3	0,075	0,0225	14,0	5,0
4	0,3	0,09	12,2	5,7
5	0,6	0,18	12,2	5,7
6	0,9	0,27	12,2	5,7

Ändern der Fließbarkei Materials von Zementpaste mit KNT führt zu einer Veränderung in der Viskosität. Viskosität zeigte, dass es eine Mindestviskosität für den Inhalt der KNT 0,0225% von m_z (Tab. 1, abb. 1). Diese Abhängigkeit ist mit der relativen Viskosität des Hydrosols, das verschiedene Konzentrationen der KNT. Die relative Viskosität des Hydrosols die Konzentration von 0.075 g/l, die 0,0225% des Zementgewichtes entspricht, ebenfalls reduziert werden [5]. Für den Zementpaste mit KNT 0,0225 % von m_z ist es Abnahme der Viskosität von 1,24 mal im Vergleich zu der Kontrollzusammensetzung. Um die KNT 0,09% von m_z ist es erhöhen die Viskosität

auf 5,7 Pa·sek. Weitere Erhöhung der KNT auf 0,18% und 0,27% von m_z führt zu einer Stabilisierung der Viskosität der Zementpaste.

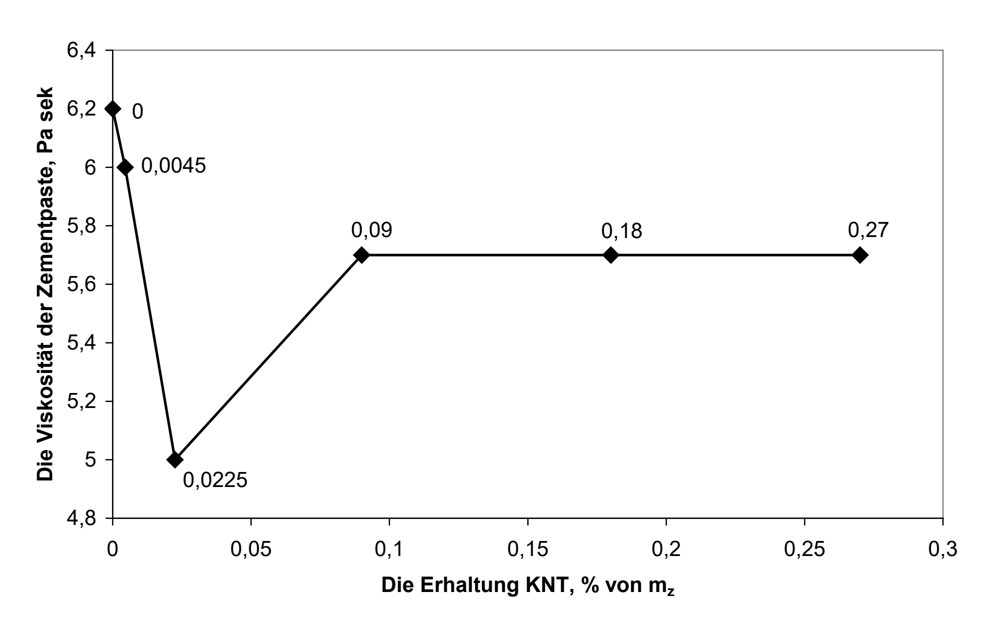


Abb. 1: Die Viskosität der Zementpaste, je nach dem Inhalt des KNT

Studien zu den Auswirkungen auf die Eigenschaften des KNT Zementpaste von normaler Konsistenz hat gezeigt, dass die Einführung von KNT Abbindezeit Änderung (Tab. 2). Der Beginn und das Ende mit der Einstellung Zusammensetzung KNT verlängert von 45 Min. im Vergleich zu der Zusammensetzung ohne KNT. Dies ist wahrscheinlich auf die Tatsache zurückzuführen, daß die Zementmasse erhöht wird und die KNT Elektronegativität positiv geladenen Zementkorn. Dies verhindert, dass die Koagulation und verlangsamt den Prozess der Hydrolyse und Flüssigkeitszufuhr.

Tab. 2:
Das Abbindezeit von Zement-Paste

№	Die Zusammensetzung	Das Anfangabbindzeit	Das Endeabbindzeit
1	Das Kontrollzusammensetzung	2 St. 55 min.	4 St. 20 min.
2	mit KNT 0,0225 % von m_z	3 St. 40 min.	5 St. 35 min.

Studien zur Bestimmung der Electrokinetischpotential (ξ - Zetapotential) zeigte, dass das Ausgangsrohmaterial Kohlenstaub, aus dem isoliert Nanopartikel ein hat negatives ξ – Zetapotential das gleich - 42,71 mV (Tab. 3). Beim anschließenden Dispersion des Ausgangsmaterials und die Trennung von feinen Kohlenstoff-Nanopartikel in der Hydrosol Zeta-Potential dieser Partikel in Richtung der Elektronegativität erhöht 2 mal.

Tab. 3:
Electrokinetischpotential (ξ - Zetapotential) des Ausgangsmaterials

№	Die Testsubstanz	ξ - Zetapotential, mV
1	Die Kohlenstaub	- 42,71
2	Hydrosol mit KNT	- 84,87

Die Forschung über den Einfluss der KNT ξ - Zetapotential der Zementschlamm hat gezeigt, dass der Zementschlamm ohne KNT Wert von ξ - Zetapotential gleich - 21,8

mV. Beim Hinzufügen zur Suspension KNT Betrag ξ - Zetapotential erhöht und gleich - 19,7 mV (Tab. 4).

Die Forschung ξ - Zetapotential Suspensionen monominerals Zementklinker-Zusammensetzung und Steuerung mit optimaler Gehalt von KNT zeigte (Tab. 4), dass die Aussetzung Alita (C_3S) seine Größe ξ - Zetapotential gleich - 99,74 mV. Wenn in den Schlamm KNT Zeichen ξ – Zetapotential injiziert - bleibt negativen und sein Wert steigt und erreicht Werte - 46.68 mV. Die Suspension Belita (C_2S) ξ - Zetapotential - 53.25 mV, und auch die Einführung des KNT stieg auf ein Niveau - 22.40 mV. So ist für die Alit und Belit, mit einem negativen ξ - Zetapotential, gibt es eine Zunahme der Wert ξ - Zetapotential der Einführung des KNT. Sowohl monominerals Zementklinker Zeichen ξ - Zetapotential negative und mit der Einführung von ihrer Struktur die KNT nicht ändern. Die Aussetzung der Tricalciumaluminat Zeichen ξ - Zetapotential positiven und sein Wert ist + 38.79 mV. Mit der Einführung des KNT zu der Suspension von Tricalciumaluminat beobachtete Vorzeichenwechsel ξ - Zetapotential an der negativen, und sein Wert gleich - 46.72 mV. Die Suspension Tetracalciumalyumoferrit (C_4AF) Zeichen ξ – Zetapotential positiven und Wert + 64,12 mV. Wenn in die Aufschlämmung injiziert KNT beobachtete Vorzeichenwechsel ξ - Zetapotential an der negativen, und sein Wert wird - 52.80 mV. Offensichtlich ist die Einführung der KNT monominerals Zementklinker Tricalciumaluminat und Tetracalciumaluminoferrit scharf ansteigt mit Elektronegativität Zusammensetzungen mit einem Gehalt KNT 0,0225% an dem Bindemittel. Die größte Veränderung ξ – Zetapotential ist in absoluter Wert, um eine anfängliche positive ξ – Zetapotential Mineral Tricalciumaluminat und Tetracalciumalyumoferrita 85.51 mV 116,92 mV beziehungsweise auf.

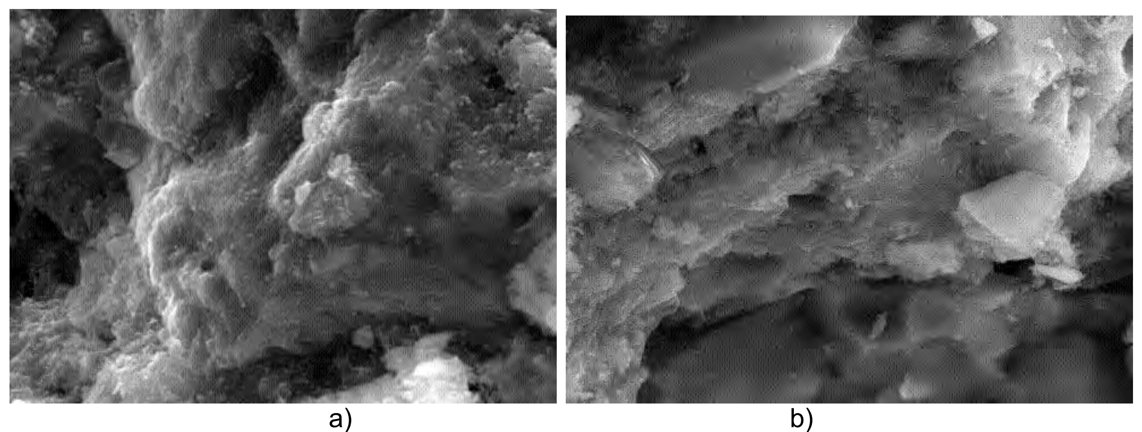
Tab. 4:
Einfluss der KNT auf elektrokinetische Potential Suspensionen von Zement und monominerals Zementklinker

Der Test Bindemittel	Die Zutaten	ξ - Zetapotential, mV	$\lvert\Delta \xi\rvert$, mV
Der Zement	Das Kontrollzusammensetzung	- 21,8	2,1
	mit KNT 0,0225 % von m_z	- 19,7	
Die Alite (C_3S)	Das Kontrollzusammensetzung	- 99,74	53,06
	mit KNT 0,0225 % von m_z	- 46,68	
Der Belit (C_2S)	Das Kontrollzusammensetzung	- 53,25	30,85
	mit KNT 0,0225 % von m_z	- 22,40	
Tricalciumaluminat (C_3A)	Das Kontrollzusammensetzung	+ 38,79	85,51
	mit KNT 0,0225 % von m_z	- 46,72	
Tetra Aluminiumoxid Ferrit (C_4AF)	Das Kontrollzusammensetzung	+ 64,12	116,92
	mit KNT 0,0225 % von m_z	- 52,80	

Die Forschung zeigten der physikalisch-mechanischen Eigenschaften der Zementpaste mit der optimalen Gehalt an KNT 0,0225% von m_z (entspricht 0,075 g/l), daß die Festigkeit des Rüttelzementsteins von 1,5 bis 1,9 mal und 1,5 mal das Pressenzementsteins verglichen mit einer Kontrollzusammensetzung [5].

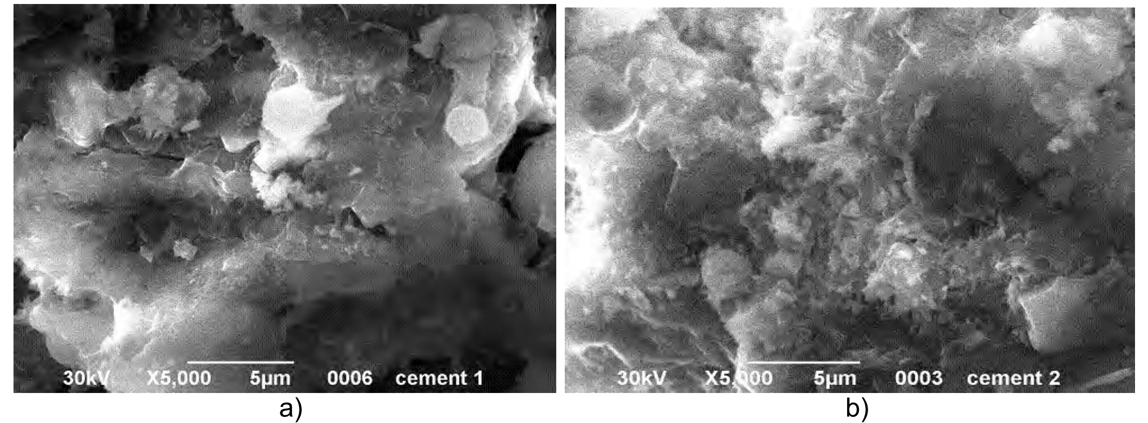
Die Elektronenmikroskopische Forschungen dargestellt der Struktur des Rüttelzementsteins nach dem 28 Tage die Erhärtung nach HFB (Abb. 2), dass die Struktur für Kontrollzusammensetzung (Abb. 2a) wird durch lose Grobstruktur mit einer zufälligen Anordnung der Kristall-Aggregate ist, mit Poren unterschiedlicher

Durchmesser. Für die Zusammensetzungen mit KNT 0,0225 % von m_z hat durch feinkörnige Struktur mit dichterer Neukristallinischbildung, und gleichmäßig verteilte Poren kleineren Radius (Abb. 2b). Dies deutet auf einen höheren Grad der Kristallinität Struktur Zementstein mit dem KNT.



a) b)

Abb. 2: Elektronenmikroskopische Foto von Rüttelzementsteins (Vergrößerung x3000): a) Das Kontrollzusammensetzung, b) mit KNT 0,0225 % von m_z



a) b)

Abb. 3: Elektronenmikroskopische Foto von Pressenzementsteins (Vergrößerung x5000): a) Das Kontrollzusammensetzung, b) mit KNT 0,0225 % von m_z

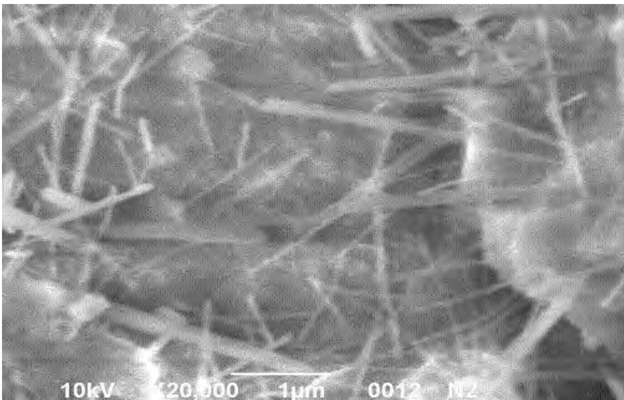


Abb. 4: Elektronenmikroskopische Foto von Pressenzementsteins mit KNT 0,0225 % von m_z (Vergrößerung x20000):

Als ein Ergebnis der elektronenmikroskopischen Forschungen zeigten, dass extrudierte Zementstein mit KNT (Abb. 3b) gibt es dichten Neukristallinischbildung mit einer

großen Anzahl von kleinen prismatische Kristalle von Ettringit, die im Bild Rüttelzementsteins mit KNT fehlt (Abb. 2b). Bei höherer Vergrößerung sieht man, dass in der Zementstein mit KNT gibt eine große Anzahl von Ettringitkristallen (Abb. 4). Diese Kristalle bieten eine räumliche Rahmen mit kolloidalen Nanoteilchen, die anschließend überwuchert Neukristallinischbildung verstärkt und kolloidalen Kohlenstoff-Nanoteilchen dienen als Brücken oder Bündel, das heißt sind die Zentren der Kristallisation.

Um die Wirksamkeit der KNT in der Technologie von Rüttelzement-Sand-Mörtel Formulierungen zu identifizieren wurden mit unterschiedlichem Verhältnis von Bindemittel und Aggregatgehalt bei optimaler KNT 0,0225 % von m_z, die in Luftergehärtet hergestellt [5].

Die Forschung der physikalisch-mechanischen Eigenschaften der Lösungen der Zusammensetzung Rüttelzement-Sand-Mörtel C:S = 1:2 mit KNT 0,0225 % von m_z (entspricht 0,075 g/l) zeigten, dass die Biegefestigkeit ist nach dem 28 Tage die Lufterhärtung um bis 1,44 fache und die Festigkeit um - 1,41 mal im Vergleich zu den Kontrollzusammensetzung. Für der Mörtel der Zusammensetzung C:S = 1:3 mit der gleichen Menge an KNT haben Biegefestigkeit nach 28 Tagen nach dem Härten HFB erhöht 1,27 Mal und die Festigkeit von 1,3-fache im Vergleich zu der Kontrollzusammensetzung. Wir können sagen, dass mit der Einführung von Zement-Komposit Füllstoff und einer Erhöhung seiner Zahl reduziert die Wirksamkeit der Nanopartikel (Tab. 5).

Tab. 5:
Einfluss der KNT für Festigkeiten Vibropac Betonstrukturen

№	Die Strukturlevel	Haben KNT	R nach dem HFB, % der Kontrolle	R nach dem 28 Tage, % der Kontrolle
1	Mikrolevel (der Zementstein)	-	100	100
2		+	190	160
3	Mesolevel (der Zement-Sandmörtel)	-	100	100
4		+	140	150
5	Makrolevel (der Beton)	-	100	100
6		+	125	125

Tab. 6:
Auswirkungen HFB und KNT für Festigkeiten das Pressen Betonstrukturen

№ п/п	Die Strukturlevel	Haben KNT	R nach dem HFB, % der Kontrolle	R nach dem 3 Tage, % der Kontrolle	R nach dem 28 Tage, % der Kontrolle
1	Mikrolevel (der Zementstein)	-	100	100	100
2		+	160	140	130
3	Mesolevel (der Zement-Sandmörtel)	-	100	100	100
4		+	155	140	130
5	Makrolevel (der Beton)	-	100	100	100
6		+	145	135	130

Die Wirksamkeit der Methoden hängt von der KNT Verpackung Betonmischungen. Beim Verdichten Pressen des KNT erhöht für härtere Strukturlevel - Zement-Sand-

Mörtel und Feinbeton (Tab. 6). In diesem Fall wird die physikalische und chemische Aktivierung verbesserte mechanische Wirkung - die Schaffung einer dichten Packung von Partikeln aller Größen auf allen Strukturlevel. Die optimale Strömungsgeschwindigkeit KNT für Mörtel verdichtet Pressen ist 0,0225% von m_z. Die Festigkeit ist für die Mörtel für 28 Tage die Lufterhärtung Steigerungen in 1,34-mal, und wenn HFB - 1,54 mal.

Die Forschungen über die Verwendung von KNT in Technologie von Feinenrüttelbeton ergab, dass nach dem 28 Tage die Lufterhärtung ein Maximum im Inhalt KNT 0,0225 % von m_z wird die Festigkeit um 1,27 mal im Vergleich zu der Kontrollzusammensetzung erhöht [5].

Die Forschungen Leistungseigenschaften der Feinbeton mit KNT zeigte, dass steigt nicht nur die Festigkeit, sondern reduziert auch die Absorption von Wasser (bis 36%) und Abreibung (33%), erhöhte Frostresistenz (1 - 2 Marken). Es wird darauf hingewiesen, dass eine Verbesserung der Eigenschaften von Beton mit KNT auch mit einer Erhöhung der Beweglichkeit der Betonmischung und der Veränderung Vibroviskosität, die eine bessere Abdichtung Zementverbundmaterial ermöglicht verbunden.

4. Zusammenfassung

Ein Verfahren zur Bestimmung der Mobilität und Viskosität der Zementpaste unter der Einwirkung von Vibrationen für die das Patent der Ukraine. Gezeigt, dass die Einführung in KNT Zementpaste erhöht die Mobilität und die Verringerung der Viskosität um 25% im Vergleich zur Kontrollzusammensetzung. Es wurde festgestellt, dass die Zementpaste mit KNT Sie die Anfangabbindzeit um 45 Minuten verlängert, und das Endeabbindzeit Auf 1 Stunde 15 Minuten.

Es wird festgestellt, dass aufgrund der KNT Elektronegativität überwiegend auf einer positiv geladenen monominerals Zementklinker adsorbiert: Tricalciumaluminat (S_3A) und Tetra Aluminiumoxid Ferrit (S_4AF), wie durch einen starken Anstieg in der Elektronegativität und Ändern des Vorzeichens ξ - Zetapotential dieser monominerals umgekehrt.

Es wird Die Effizienz der Einfluss auf die Prozesse der Strukturbildung KNT während des Übergangs von submikrolevel zu dem Mikrolevel weiterer Meso- und Makrolevel abnimmt. Es wird gezeigt, dass die Festigkeit des Zementsteins und die KNT erhöht sich um 1,5 bis 1,9 mal, der Mörtel erhöht auf 1,3 bis 1,4 mal und die Beton erhöht 1,25-1,35 mal im Vergleich zu Kontrollzusammensetzungen. Es wird festgestellt, daß die Mischungen von harten Pressen oder Rüttelpressen führt zu großen Anstieg Stärke mit KNT als Frischmischungen von Rüttel um 2 mal.

Es ist Geführt elektronenmikroskopische Forschungen der Struktur des Zementsteins und zeigt, daß für den Stein mit KNT gekennzeichnet durch ein feinkörniges Struktur mit dichterer Neukristallinischbildung. Es ist experimentell gezeigt, dass die Struktur des Zementsteins mit KNT beobachtete räumliche Rahmen, um und in dem sich eine Kristallisation von Neukristallinischbildung, die das Verfahren der Strukturbildung verstärkt.

Es ist bewiesen, dass die Verwendung von KNT verbessert die Betriebseigenschaften des Feinbeton: Frostbeständigkeit wird durch 1...2 Marken erhöht wird, wird die Wasseraufnahme um 30...36 % reduziert wird, wird Abreibung um 32,6% reduziert im Vergleich zu Zusammensetzungen ohne KNT.

Literatur

[1] Nanotechnologie. ABC für alle / Ed. Y.D. Tretjakow. — M.: FIZMATLIT, 2008. – 368 c.

[2] Zelensky O.I., Shmalko V.M., Bogatyrenko S.I. Herstellung von Kohlenstoff-Nanostrukturen aus Kohle und Kokskohle Produkte // Coal Chemistry Zeitschrift. 2010. № 1-2. S. 15-20.

[3] Kolloidchemie. Physikalische Chemie von dispersen Systemen und Oberflächenphänomene / [Mchedlov-Petrosian M.A., Lebid' V.I., Glazkova O.M. et al.]. - Kharkiv, Kharkiv. Zustand. Agrar. Universität von V.V. Dokutschaev. 2001. - 219 p.

[4] Pat. 65900 Ukraine, MPK C 04 B 28/00, C 04 B 111/20. Verfahren zur Bestimmung der Viskosität der Zementpaste / Tolmachov S.M., Belichenko O.A. Anmelder und Patentinhaber Nationale Auto und Straßen Universität, Tolmachov S.M., Belichenko O.A. - № a201106601; Appl. 26.05.2011; publ. 26.12.2011, Bull. №24, 2011.

[5] Tolmachev S.N. Properties of fine cement concretes with carbonaceous nanoparticles / S.N. Tolmachev, O.A. Belichenko. - Taylor and Francis Group, 2011. – P. 313 – 324. ISBN 978-0-415-61622-5.

Ansprechpartner:

Doctor of Technical Sciences, Professor
Sergey N. Tolmachov Tolmach_serg@mail.ru
Kharkov national automobile und highway university
The department of production engineering of road building materials
ul. Petrovskogo, 25
61002 Kharkiv,
Ukraine

Candidate of Technical Sciences, Researcher
Olena A. Belichenko Belichenko_khadi@mail.ru
Kharkov national automobile und highway university
The department of production engineering of road building materials
ul. Petrovskogo, 25
61002 Kharkiv,
Ukraine

S. Lorencik, G. Quercia, A. Lazaro, Q. Yu, H.J.H. Brouwers

Applications of nano-ingredients in building materials

The overall grading of granular building materials determines the properties of the concrete The properties in fresh state (flow properties and workability) are for instance governed by the particle size distribution (PSD), but also the properties in hardened state, such as strength and durability, are affected by the mix grading and resulting particle packing. One way to further improve the packing, performance and sustainability, is to increase the particle size spectrum, e.g. by including particles with sizes below 300 nm. Possible materials which are currently available are ground minerals like limestone and silica fines such as silica flour (Sf), micro-silica (mS) and nano-silica (nS). In this paper examples of the application of nS are presented.
Another possibility of rendering building materials more sustainable is functionalizing, e.g. providing them self-cleaning and/or purifying properties. Possible additions are nano zinc sulfide and titania. In the present paper a number of building materials are discussed that have been treated successfully.

1. Building materials[1] for air quality improvement

The initial idea came with the pioneering paper on water splitting by Fujishima and Honda [1], which paved the way to thousands of manuscripts and patents aiming at utilization of semiconductor photocatalysts for water splitting, water/air purification and self-cleaning surfaces [2]. Nowadays, titanium dioxide (TiO_2), a semiconductor photocatalyst, is one of the most commonly used materials for the implementation of the photocatalytic property into various materials [3-9]. TiO_2 has been tested by many researchers in order to take an advantage of its surface oxidation-reduction processes upon the irradiation by appropriate light [6][10-13]. These processes can result in a reduction or complete degradation of pollutants, in a solid [14, 15], liquid [16, 17] or in a gas phase [6, 10, 18, 19].
Several building materials have been used as carriers for the application of photocatalytic materials, for example concrete [20, 21], mortar [6, 22], clay [23], glass, polymers [5, 7], [24-26]. It can be concluded that the application of photocatalytic materials is more beneficial while applied as a top layer rather than in the entire volume of the product, where most of the photocatalytic materials are hindered, not exposed to the environment and thus not effective.
Indoor environment conditions, such as pollution concentration, pressure, temperature, or light irradiation differ from the outdoor conditions. The biggest differences are: (a) pollution concentration indoors being very often higher than the ambient concentration and (b) type of irradiation which is mostly limited to the visible range indoor in contrast with ultraviolet range present outdoors. Despite that the air treatment is mainly studied through *"active photocatalytic products"*, such as ventilation system containing embedded filter or an electrostatic precipitator with photocatalyst and its own light source [2], the

[1] Building materials for an air improvement are meant here in the context of materials possessing photocatalytic oxidation (PCO) property

application of *“passive photocatalytic products”* is promising due to the fact that no additional energy is required. These *“passive photocatalytic products”* are in this context photocatalytic building materials.

The testing of the materials/products for the air purification is initially carried-out in a laboratory scale level by applying various reactors and experimental conditions [6, 27-29]. The application of passive photocatalytic products shows promising results [3, 4, 6], which allow us to understand the factors that affect the photocatalytic efficiency and the degradation mechanisms [11, 30] of the model pollutants. However, some of the tests do not clearly represent the ability of the photocatalytic materials/products to clean the air in a realistic environment since the experimental conditions are far from being realistic.

Lorencik et al. [5] investigated the possibility of incorporation of a visible light responsive photocatalyst – carbon-doped titanium dioxide ($C\text{-}TiO_2$) – into a water based top coating applied on wall covering. The result showed that stabilized nano-suspension of $C\text{-}TiO_2$ was more suitable for the incorporation due to better distribution of the photocatalyst within the matrix of the polymer. However, an additional step was found to be necessary in order to “activate” the developed product by exposing the photocatalytic particles to environment. Ultraviolet (UV) irradiation pre-treatment was found to be an efficient method for the “activation” since the degradation of NO_x, tested according to ISO 22197-1 under modified conditions (visible light irradiation, lower pollutant concentration and various flow rates), came from inactive material to 10% (after 5 hours of pre-treatment) and later on to 18% (after 10 hours pre-treatment).

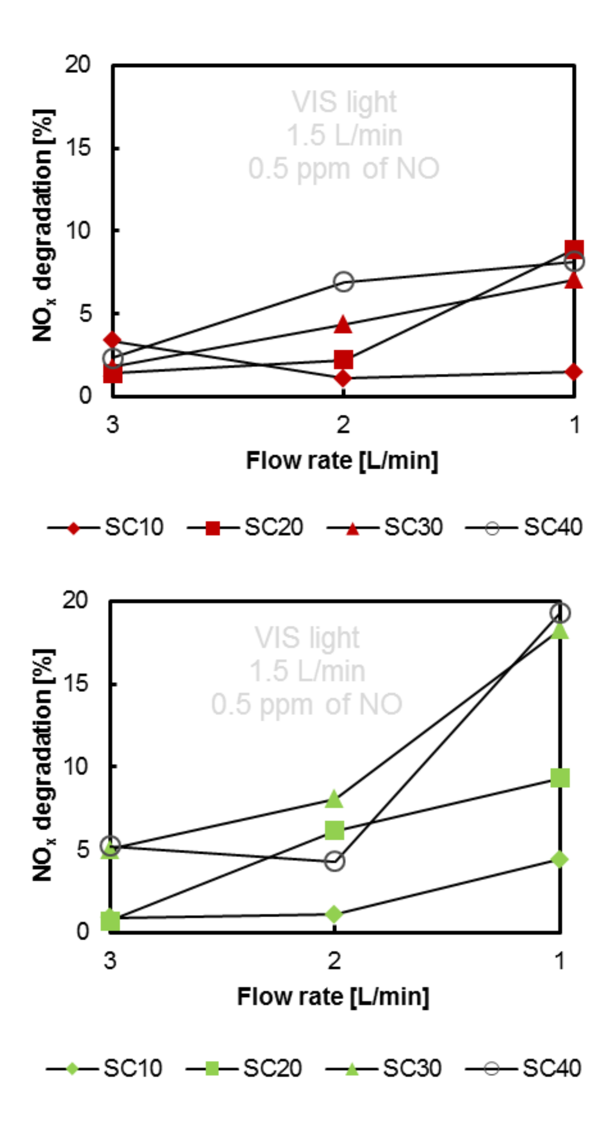


Figure 1. NO_x degradation efficiencies of SC10-40 pre-treated for 5 hours (left) and 10 hours (right) tested under various flow rates.

The effect of the UV pre-treatment was further investigated on coatings containing only by C-TiO_2 in nano-suspension form and incorporated nano-silica applied on the wall covering in various dosages (layers). The results showed that dosage and the silica incorporation has a great effect on the "activation" and final PCO efficiency of the product.

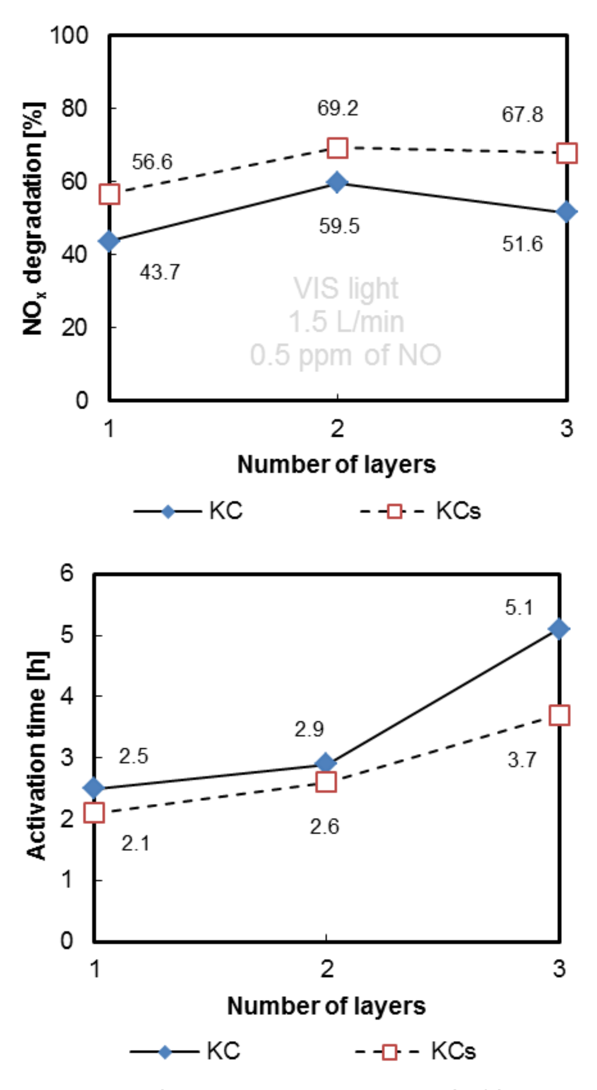


Figure 2. NO_x degradation results (left) and activation times (right) of the developed coatings.

Another work by Lorencik et al. [31] aimed to design an air purifying lightweight concrete with incorporated visible light responsive photocatalyst and zeolite as an adsorption additive to further improve the photocatalytic efficiency. Various experimental conditions, such as flow rate, pollutant concentration and type of irradiation, were applied in this study to investigate their effect.

Table 1. Experimental conditions

	ISO	UV1	UV2	UV3	VIS1
Flow rate [L/min]	3.0	1.5	3.0	1.5	1.5
NO [ppm]	1.0	1.0	0.5	0.5	0.5

The results showed that all the developed samples possessed excellent NO_x removal efficiency tested under ISO standard conditions (over 50 % degradation in overall). Zeolite addition showed a positive effect on the photocatalytic efficiency leading to enhanced de-NO_x efficiencies. A sample, which contained a combined low amount of lightweight aggregates together with zeolite led to the highest degradation efficiency. The developed samples

demonstrated excellent air pollutants removal efficiency under realistic outdoor conditions (e.g. 94% NO_x removal by Mix 5). The developed concrete also possessed very good air purifying performance under realistic indoor conditions (e.g. 37% NO_x removal by Mix 5).
There are several examples of full scale demonstration carried out in order to assess the impact of the developed photocatalytic products on the air pollution [20, 32, 33]. Ballari and Brouwers [20] performed a full scale demonstration of a developed air purifying concrete pavement in Hengelo, The Netherlands.

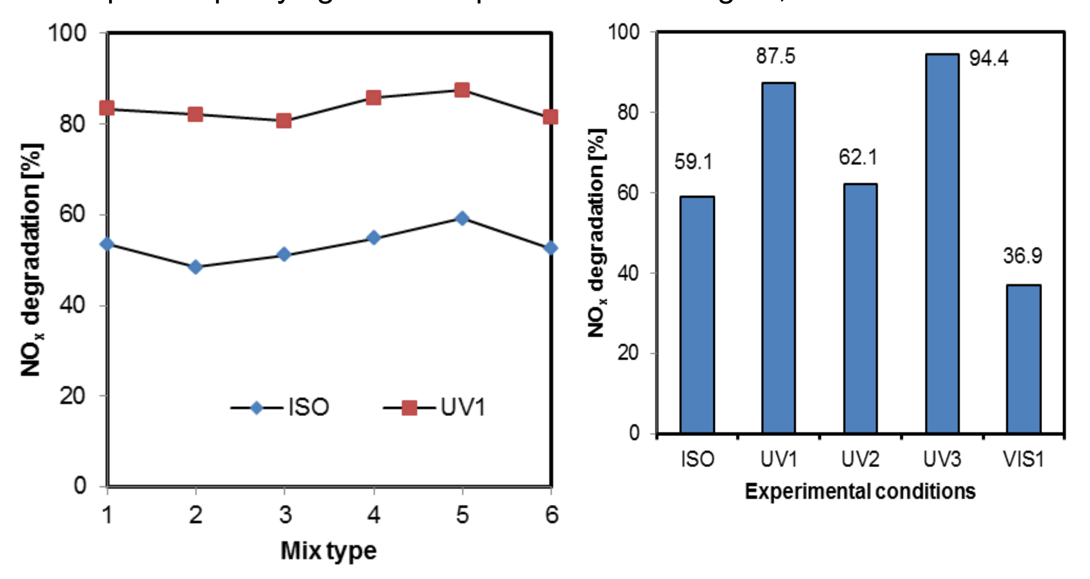


Figure 3. NO_x degradation results under ISO/UV1 conditions (left); NO_x degradation results of the best performing sample under all tested conditions (right).

Ballari and Brouwers [20] monitored traffic intensity, NO, NO_2 and ozone concentration along with temperature, relative humidity, wind speed, wind direction and light (UV/VIS) irradiance on two streets, one paved with the photocatalytic pavement and another one without photocatalytic pavement which was used as a reference. The measurements were performed in the heights of 5, 30 and 150 cm. The results showed that the photocatalytic efficiency is strongly dependent on the conditions, degrading 19% of NO_x in average during the whole day. However, in average, 28% of NO_x was degraded in the afternoons and even 45% of NO_x degradation was observed under ideal conditions (high irradiation and low relative humidity). These results were rather consistent with the lab-scale experiments performed on the same samples where 38% of NO_x was degraded under standard (ISO 22197-1) conditions.

2. An alternative method: the olivine nano-silica (OnS) process

Nanotechnology and nanomaterials have attracted great attention in the previous years as can be seen from the fact that the number of patents has increased by 600% from 1992 to 2002 [34] and the annual global turnover is estimated to increase up to € 1.5 trillion by 2015 [35]. Nano-silica is one of the compounds that is boosting the field of nanomaterials with an annual rise of 5.6% to reach a projected 2.8 million metric tons in 2016 [36]. Likewise, the market is estimated to grow by 7.5% to $6.4 billion [36].

Nowadays, the two most important commercial processes in the production of nano-silica are the thermal route (also known as flame hydrolysis) and the wet route (e.g., the neutralization of sodium silicate solutions). A high temperature process is involved in both production methods. The production of nano-silica by the dissolution of olivine is an interesting alternative to the existing commercial methods because of the good quality of the resulting silica and low energy requirements and CO_2 emissions.

Process description

An alternative synthesis route to the commercial production methods of amorphous nano-silica is the dissolution of silicate minerals in acid. The raw materials employed in this method are olivine ($(Mg,Fe)_2SiO_4$) and acid (in the present case sulfuric acid). Olivine is a solid solution between forsterite (Mg_2SiO_4) and fayalite (Fe_2SiO_4). The crystalline structure of forsterite is represented in Figure 4. Olivine is the fastest weathering silicate due to the absence of Si-O bonds in its structure. In addition, olivine is the most common mineral in the upper mantle and a common mineral in the earth's crust, which makes it a low-price commodity.

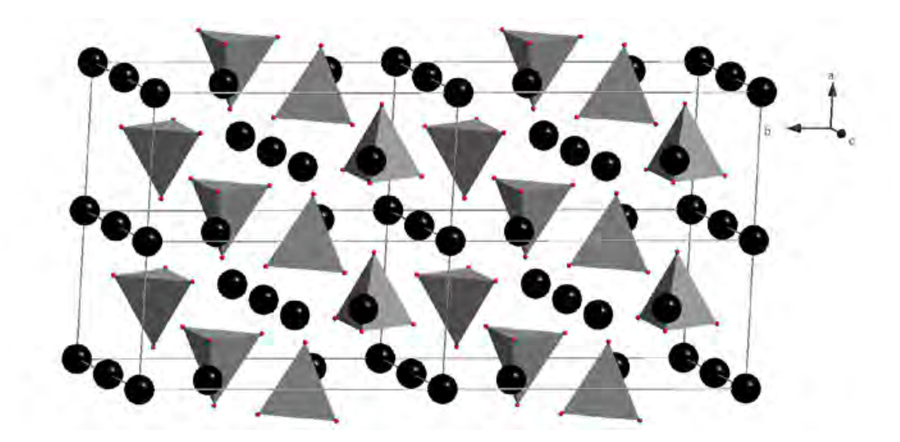


Figure 4. Crystalline structure of forsterite, Mg_2SiO_4.

Where the tetrahedrons are SiO_4 particles with four oxygen atoms at the vertex, and the spheres next to the SiO_4 tetrahedrons are magnesium ions.

The dissolution of olivine in acid at low temperatures (between 50 and 95 °C) produces amorphous silica:

$$(Mg,Fe)_2SiO_4 + 4H^+ \rightarrow Si(OH)_4 + 2(Mg,Fe)^{2+} .$$

The dissolution yields a slurry consisting of a mixture of magnesium/iron salts, amorphous silica, unreacted olivine and inert minerals. Once the reaction is complete, the unreacted olivine and inert minerals are removed from the final suspension by sedimentation. Subsequently, the silica can be cleaned from the resulting mixture by washing and filtering. After the filtration, a cake with around 20 wt.% solid content of nano-silica is obtained. A flow chart of this process is presented in Figure 5. In addition to the low temperature of this procedure (below 95 °C), it is remarkable that the process is exothermic with a reaction

heat of 223 kJ per mole of olivine [37]. The energy generation during the olivine nano-silica (OnS) process for the hypothetical case of an adiabatic reactor is shown in Table 2.

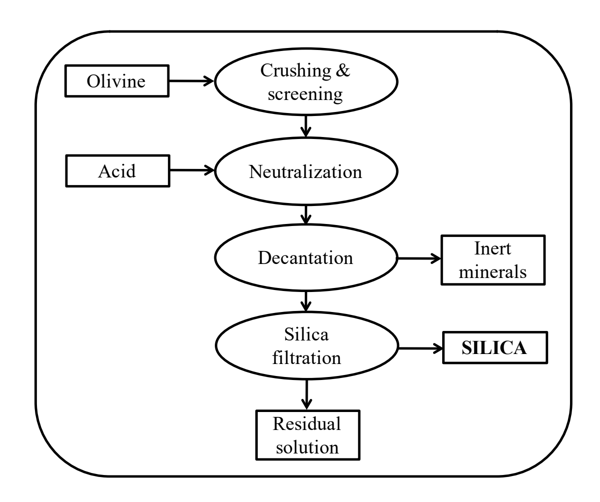


Figure 5. Flow chart of the production of nano-silica by the dissolution of olivine.

When 1.5 moles of olivine react with 1L solution of sulfuric acid 25%, the temperature of the mixture will increase 79 °C. Therefore, the reaction generates more than enough energy to keep the system at the desired temperature (between 50 and 90 °C) provided the reactor is sufficiently insulated. In addition, the dissolution of concentrated sulfuric acid also generates a considerable amount of heat.

Table 2. Energy generation during the olivine nano-silica process.

ΔH_r (kJ/mol)	$V_{H_2SO_4}$ (L)	$m_{H_2SO_4}$ (g)	n_{ol} (mol)	m_{du} (g)	X (%)	Q (kJ)	□T (°C)
223	1	1186	1.5	242	100	333.5	79.3

ΔH_r is the enthalpy of reaction, X the conversion degree of the reaction and Q is the heat generated. Heat capacities of 25% sulfuric acid and forsterite are 3.38 [38] and 0.83 [39] $J \cdot g^{-1} \cdot °C^{-1}$, respectively. The heat capacity of dunite has been approximated as the one of forsterite.

Properties of the olivine nano-silica

The olivine nano-silica prepared following the previous production route has a specific surface area between 100 and 500 m^2/g. The silica particles are agglomerated in clusters forming a material with micropores (pores below 2nm), mesopores (pores between 2 and 50 nm) and macropores (pores above 50 nm). The purity content is above 99 % and can be further cleaned by performing additional washing steps (more details can be found in [40]. A TEM photograph of this type of silica is presented in Figure 6. The process conditions (i.e., the impurity content, reaction conversion degree, pressure of

filtration) of the olivine nano-silica production have a strong influence on the final SSA_{BET} of this material. In addition, the specific surface area can also be modified by performing post-treatments such as hydrothermal treatments to this material.

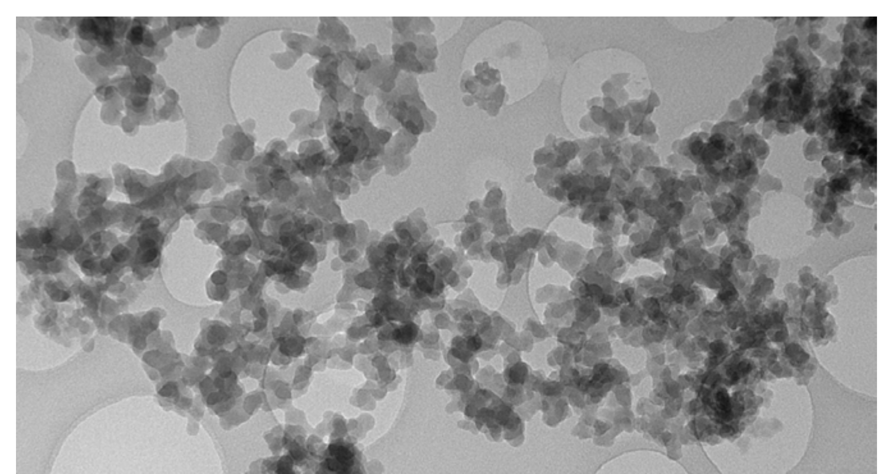


Figure 6. TEM picture (89 kx) of the olivine nano-silica [41].

Thus, modifying the process conditions or performing hydrothermal treatments, nano-silicas with different SSA_{BET} can be synthesized. The process conditions and the hydrothermal treatment influence the properties of nano-silica in different ways:

1) The cleaner the nano-silica is, the higher its specific surface area is, reaching values between 300 and 400 m^2/g for olivine silicas with low content of salts or silica purities above 99%. The sulfate salts are located in the pores of the silica clusters, blocking them and drastically reducing the SSA_{MP}.
2) The higher the filtration pressure is, the higher the surface area will be. This is due to a reduction of the pore volume. However, if the applied pressure is too high, the pores of the material drastically collapse, reducing the SSA_{BET} drastically.
3) The smaller the conversion degree of the dissolution of olivine is, the higher the SSA_{BET} is. Silicas with surface areas above 500 m^2/g were produced at slow kinetics (50 °C) and conversions of 38% (see sample NS-50-S3).
4) The hydrothermal treatment process diminishes the specific surface area of nano-silica by 75%. In addition, this treatment removes the microporous surface area of the samples almost completely.

Summarizing, the SSA_{BET} of olivine nano-silica (OnS) can be tailored to meet the requirements of different possible applications. This tailoring can be done by changing the filtration pressure, controlling the conversion degree and/or performing ripening treatments after the production process has been completed. Thus, the typical SSA_{BET} for a clean nano-silica (~350 m^2/g) can be modified in the range 90 to 500 m^2/g. Furthermore, the high purity and low energy requirements of this type of silica makes this process a very interesting alternative to the current existing production methods.

3. Application of nano-silica in concrete

One of the most referred to and used cementitious nano-materials is amorphous silica with a particle size in the nano-range, even though its application and effect in concrete has not been fully understood yet. It has been reported that nano-SiO_2 addition increases the compressive strength and reduces the overall permeability of hardened concrete due to its pozzolanic properties, which are resulting in finer hydrated phases (C-S-H gel) and densified microstructure (nano-filler and anti-$Ca(OH)_2$-leaching effects) [42-44]. These effects may enhance the durability of concrete elements and structures. There are different commercial types of nano-SiO_2 additives available on the market, which are produced in different ways such as precipitation, pyrolysis, sol-gel and others [44]. These processes are expensive due to the price of the raw materials and the energy requirements involved. As a result of this a more economical method to produce nano-silica has been developed, based on dissolution of olivine (OnS) in acid [41, 45]. In this method, olivine and sulfuric acid are combined, whereby precipitated amorphous silica with high fineness and purity but agglomerated form is synthesized (nano-sized particles between 6 to 30 nm), and even greener (lower CO_2 foot print) than contemporary micro- and nano-silica [41, 45].
Several procedures and material characterization techniques have been applied to obtain the main physical-chemical properties of different commercial-type nano-silica materials. In this context, Quercia et al. [46] studied the morphology and texture of amorphous micro- and nano-silica manufactured by different routes, such as precipitation from waterglass, olivine dissolution in acids, flame hydrolysis and condensation of silica fume. The results elucidate the implications of the silica characteristic towards the fresh and hardened properties of concrete. It was concluded that the morphology (particle shape) and texture (specific surface area, pore diameter and pore-size distribution) of nano-silica depends on the production route. The production route also determines the nature (chemical composition, density and amount of surface and internal silanol groups) and the ratio of agglomeration of silica nano-particles. In addition, the effects on the slump-flow test (Figure 7) and the mechanical properties of mortars formulated with the nano-silica samples were also analyzed in [46].
Based on this experimental assessment, a potential relationship between the total surface area of the mix (cement, sand and nano-silica) and the slump-flow of mortars with different types of amorphous silica nanoparticles was established. It was observed that the higher the total surface area of the mortar, the smaller the mortar slump-flow (Figure 7).

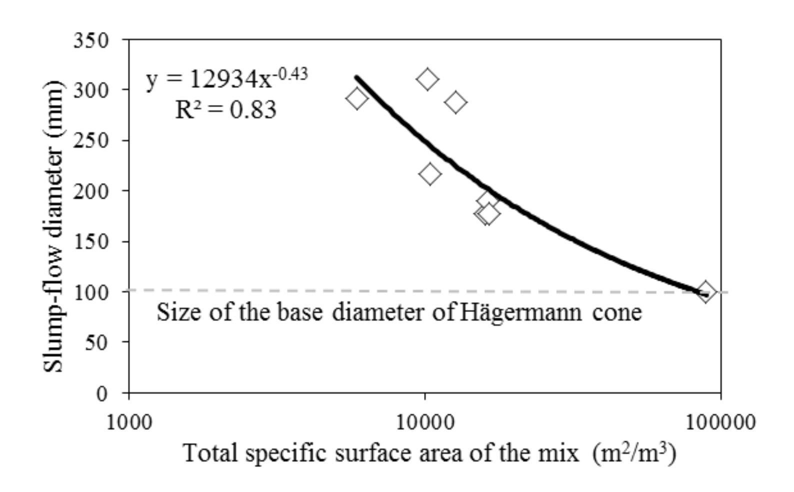


Figure 7. Relationship between the slump-flow diameters of standard mortars after 15 strokes in the flow-table and the total specific surface area of the mix (cement, sand and silica) [46].

It was also found that the final slump-flow can be affected by the state of aggregation of the primary silica particles that leads to the presence of microporosity (with a high water retention capacity) in nano-silica samples. Furthermore, the slump-flow showed an exponential relationship with the micropore volume of the nanoparticles. Even though the nano-silicas studied had different textural properties, the main parameters that influence the slump-flow diameter (workability) and final mechanical properties were the specific surface area, the micropore volume (which defines the water adsorption capacity) and the state of agglomeration. These parameters controlled the filling capacity, pozzolanic activity and rate of hydration of cement. It was suggested that the silica should be dispersed as good as possible to obtain the intended improvement of mortar or concrete properties.

Based on this experimental assessment, a potential relationship between the total surface area of the mix (cement, sand and nano-silica) and the slump-flow of mortars with different types of amorphous silica nanoparticles was established. It was observed that the higher the total surface area of the mortar, the smaller the mortar slump-flow (Figure 7). It was also found that the final slump-flow can be affected by the state of aggregation of the primary silica particles that leads to the presence of microporosity (with a high water retention capacity) in nano-silica samples. Furthermore, the slump-flow showed an exponential relationship with the micropore volume of the nanoparticles. Even though the nano-silicas studied had different textural properties, the main parameters that influence the slump-flow diameter (workability) and final mechanical properties were the specific surface area, the micropore volume (which defines the water adsorption capacity) and the state of agglomeration. These parameters controlled the filling capacity, pozzolanic activity and rate of hydration of cement. It was suggested that the silica should be dispersed as good as possible to obtain the intended improvement of mortar or concrete properties.

The effect of nano-silica characteristics on the water demand of cement paste and mortars were also addressed in [47], where the mini spread-flow test was used for the determination of water demand, water film thickness and the impact on the workability of cement paste and mortars. It was concluded that decreasing the primary particle size of nano-silica and, consequently increasing

specific surface area (SSA), increases the mix sensibility to water change (deformation coefficient E_p defined by Hunger [48] and the agglomerates produce higher water demand (β_p) than plain cement pastes. This leads to a linear relationship between the agglomeration ratio (d_{agg}/d_{BET}) and the water demand (Figure 8) and indicates that water has a stronger influence on the workability of the hydrating system containing nano-silica with high surface area. A similar thickness of the water layer of nano-silica particles (24.8 nm), as reported in [48] for micro-sized powders, was also confirmed by Quercia [49]. These values allow an initial estimation of the water demand of a given amorphous silica sample with a known specific surface area.
The effect of additions of olivine nano-silica (OnS) on the fresh and hardened cement paste, standard mortars, normal vibrated concrete (NVC) and self-compacting concrete was also elucidated by Quercia [49]. Different effects were derived in terms of granulometric properties of the mixes and OnS characteristics. Some of them were confirmed by literature, while others were new. OnS addition to cement paste, increases the viscosity, yield point and hydration degree of the system as a result of the increased specific surface area (nucleation and filler effect) of the mix. This holds also for the case in which fixed amounts of superplasticizer were applied. Based on the isothermal calorimetry tests it was demonstrated that OnS acts as an accelerating agent in cement-based systems. OnS affects the rate of hydration and can increase the compressive strength of the concrete and oilwell cement compositions at early age.

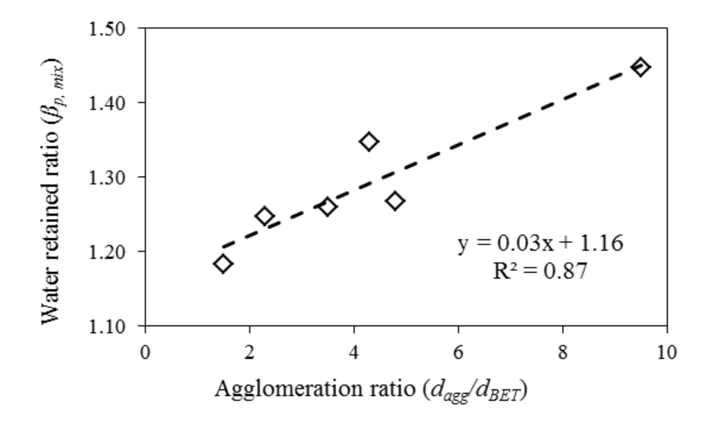


Figure 8. Variation of the water retention ratio (βp, mix) for silica addition of 1.5% bwoc with agglomeration ratio (d_{agg}/d_{BET}) determined in [49].

It was suggested that the early strength improvement and higher degree of hydration are caused by changes in the rate of hydration of the calcium silicates (mainly C_3S) and aluminates phase hydration of the clinker components. This also holds when slag/fly-ash particles were added in the system and generate a higher heat of hydration (Figure 9).

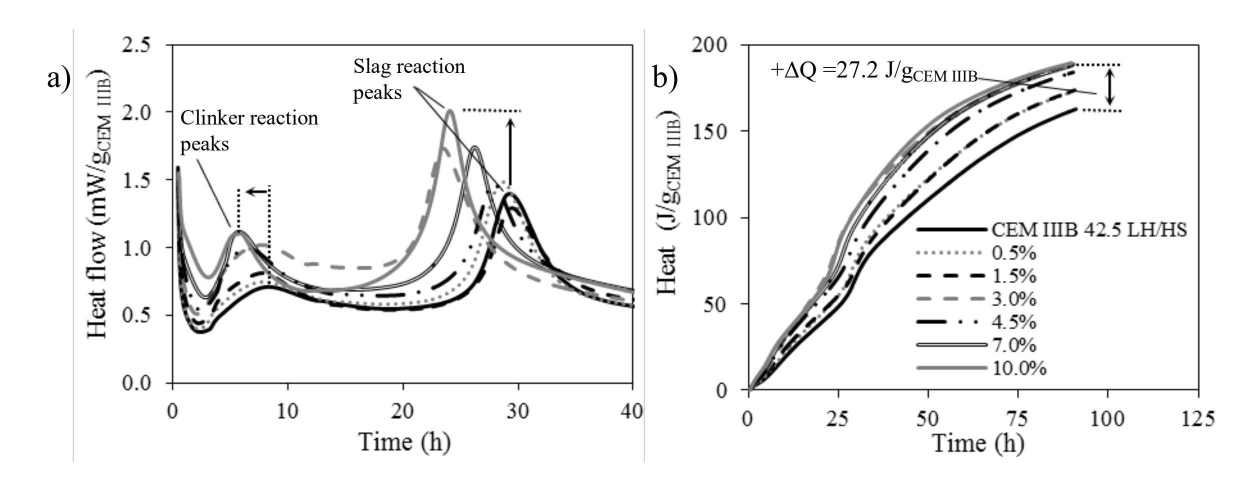


Figure 9. Results of the calorimetric measurements on CEM III/B 42.5 LH/HS pastes with OnS, a) Normalized heat flow, b) Normalized total heat evolution (Q) [49].

Additionally, Quercia [49] demonstrated that the replacement of cement with OnS influenced the amount and type of hydration phases formed and thus, the volume, porosity and finally the durability of the tested mortars. The major changes consider the amount of chemically bound water (C-S-H gel formed) and the consumption of portlandite. Furthermore, the results showed that the properties of mortars containing OnS depended on the concentration and form of addition (powder vs. wet dispersion), which determines the agglomeration state of the nano-silica particles in the cement matrix. It has been also confirmed that the increasing SSA due to the addition of incremental amounts of OnS decreases potentially the final spread-flow of the mortars with the same SP content. Similarly, the compressive and flexural strength was influenced by the method of addition (dried or dispersed). A mortar with higher compressive strength was obtained with 1.5 vol.% of cement replacement by OnS in powder form. It was concluded that to increase or avoid the reduction of the flexural strength and to increase the replacement level of this type of nano-silica, it should be added as dispersion. This type of nano-silica can be classified as a pozzolanic material with activity index in the range of 100 to 108 [46].
The recent developments [45, 49] in the field of OnS showed significant promise in addressing many of the challenges to produce an environmentally friendly concrete. For example, it was demonstrated that the combined use of OnS and optimized particle packing using the ideas of the mix design tool developed by Hüsken and Brouwers [50] can be used to increase the quality and overall properties of normal vibrated (NVC) and self-compacting concretes (SCC). This allowed the use of lower binder content and finally a lower amount of concrete to be used for the same functionality. Quercia [49] illustrated that the replacement of 5% cement (by volume) with olivine nano-silica in NVC results in higher mechanical properties (strength) with a decrease in the estimated CO_2 footprint of 3%. The high compressive strength of NVC carries loads more efficiently than normal-strength concrete, which also should reduce the total amount of material placed and lower the overall cost of the structure. Additionally, the same authors [51] in other study demonstrated that all durability indicators of SCC (conductivity, chloride migration and diffusion coefficients, freeze-thaw resistance and permeability) were significantly improved by the addition of 3.8% of different types of the nano-silica (Figure

10). Due to longer service life, the use of nano-silica in concrete will reduce repair and maintenance costs to a great extent.

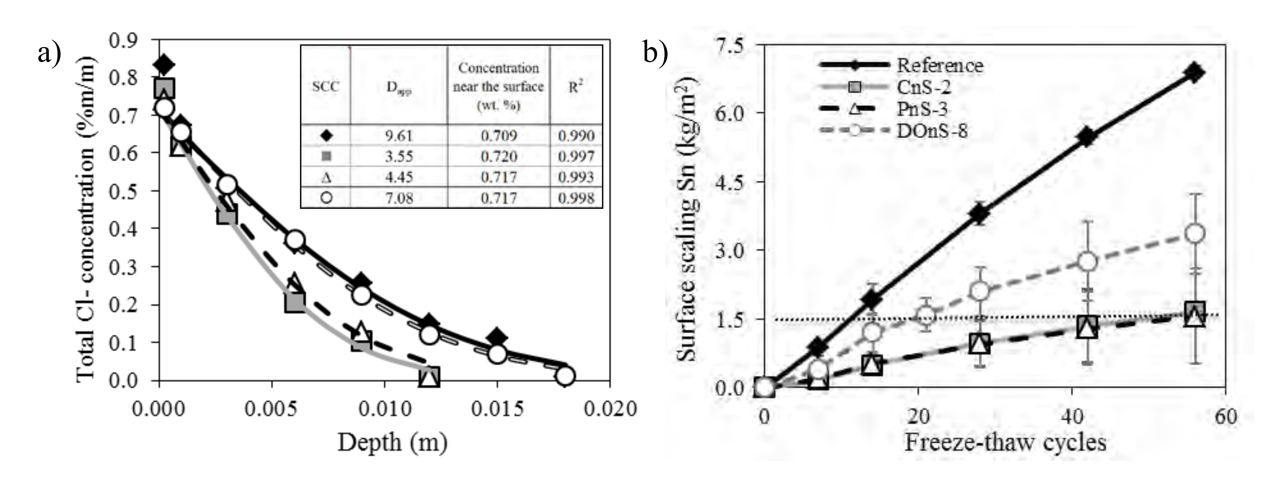


Figure 10. a) Chloride diffusion profiles of the tested SCC mixes (♦ Reference, ■ CnS-2: colloidal nano-silica, Δ PnS-3: pyrogenic nano-silica and ○DOnS-8: olivine nano-silica dispersed), b) cumulative scaling factor (Sn) after 56 freeze–thaw cycles (3% NaCl solution) [49].

Similarly, using the same amount of OnS mentioned before (3.8% bwoc) at laboratory and pilot scale tests, Quercia [49] demonstrated that is possible to decrease the binder content of eco-SCC to a greater extent (13 kg/m^3 less), maintaining similar 28-day compressive strength as conventional SCC. As a consequence, a more green and ecological SCC was produced with a decreased CO_2 foot-print (18% less) owing to the reduced amount of cement (Figure 11). The reduction in cement will help in protecting the environment to a large extent. In addition, the use of nano-silica will reduce the cement consumption for a specific grade of concrete. These results confirmed that addition of nano-silica enhances the use of other supplementary cementitious materials such as fly ash and granulated blast furnace slag. This also opens the incorporation of other waste materials and recycling products in concrete, which normally reduces the mechanical properties.

Another contribution to the sustainable development of building materials is the application of nano-silica sludge coming from the photovoltaic industry. This is considered to be a waste material and which is an alternative source of nano-silica. The results shown in [52] demonstrate that if the chloride content of this type of nano-silica can be decreased, it can be used as a potential supplementary cementitious material to partly replace cement in concrete, thereby decreasing the CO_2 footprint of concrete and the environmental impact associated with the landfill of waste.

In summary, the newly developed olivine nano-silica can be produced in large quantities and for low price, so the mass application in concrete is within reach. It may replace cement in the mix, which is the most environmentally unfriendly component in concrete. The use of nano-silica makes the produced concrete financially more attractive and reduces the CO_2 footprint of concretes produced thereof. The application of nanotechnology will improve the concrete properties enabling the development of high performance concretes for various constructions. This results in concrete with better performance, lower costs and improved ecological footprint.

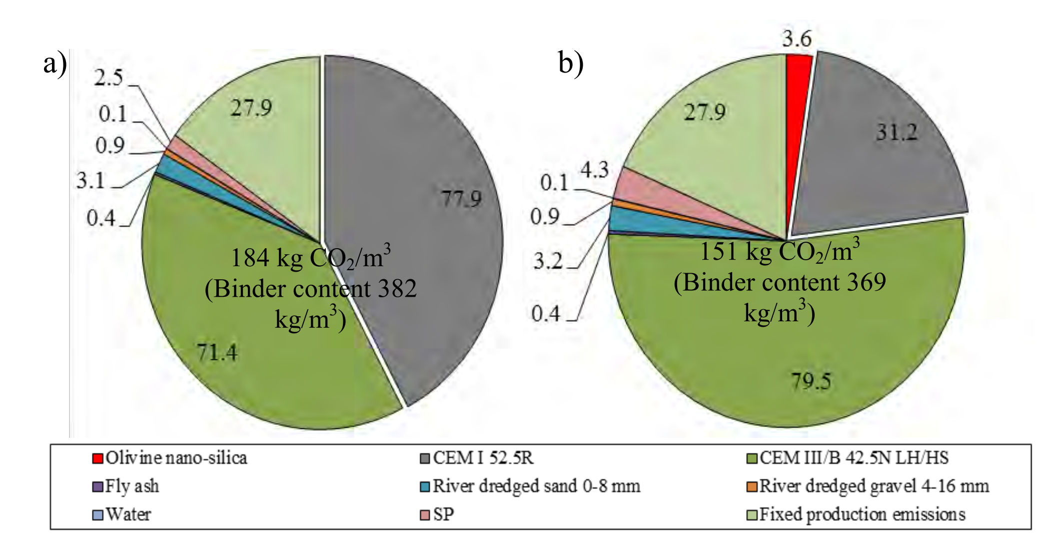


Figure 11. Estimated CO_2 footprint per cubic meter of eco-SCC, a) reference SCC mix and b) optimized eco-SCC (3.8% OnS and 60% less CEM I 52.5R) [49].

Conclusions

The current paper presented examples of effectively rendering building materials ecological and/or functional by applying nanomaterials, particularly nS and nT. The effect is even more pronounced when the nanomaterial as such is produced in a sustainable way as well, as is the case with the presented OnS. And finally, the photocatalytic effectiveness of nT can be enhanced by combining it with nS, research that is in progress.

References

[1] A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode," *Nature*, vol. 238, no. 5358, pp. 37–38, Jul. 1972.

[2] Y. Paz, "Application of TiO2 photocatalysis for air treatment: Patents' overview," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 99, no. 3–4, pp. 448–460, Sep. 2010.

[3] G. Hüsken, M. Hunger, and H. J. H. Brouwers, "Experimental study of photocatalytic concrete products for air purification," *Build. Environ.*, vol. 44, no. 12, pp. 2463–2474, Dec. 2009.

[4] M. M. Ballari, M. Hunger, G. Hüsken, and H. J. H. Brouwers, “NOx photocatalytic degradation employing concrete pavement containing titanium dioxide,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 95, no. 3–4, pp. 245–254, Apr. 2010.

[5] S. Lorencik, Q. L. Yu, and H. J. H. Brouwers, “Design and performance evaluation of the functional coating for air purification under indoor conditions,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 168–169, pp. 77–86, Jun. 2015.

[6] Q. L. Yu and H. J. H. Brouwers, “Indoor air purification using heterogeneous photocatalytic oxidation. Part I: Experimental study,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 92, pp. 454–461, 2009.

[7] S. Singh, H. Mahalingam, and P. K. Singh, “Polymer-supported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation: A review,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 462, pp. 178–195, 2013.

[8] M. Pelaez, N. T. Nolan, S. C. Pillai, M. K. Seery, P. Falaras, A. G. Kontos, P. S. M. Dunlop, J. W. J. Hamilton, J. A. Byrne, K. O’Shea, M. H. Entezari, and D. D. Dionysiou, “A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 125, pp. 331–349, Aug. 2012.

[9] K. Nakata and A. Fujishima, “TiO2 photocatalysis: Design and applications,” *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 13, no. 3, pp. 169–189, 2012.

[10] M. Sleiman, J.-M. Chovelon, P. Conchon, and C. Ferronato, “Photocatalytic oxidation of toluene at indoor air levels (ppbv): Towards a better assessment of conversion, reaction intermediates and mineralization,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 86, pp. 159–165, 2009.

[11] O. Debono, F. Thevenet, P. Gravejat, V. Hequet, C. Raillard, L. Lecoq, and N. Locoge, “Toluene photocatalytic oxidation at ppbv levels: Kinetic investigation and carbon balance determination,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 106, pp. 600–608, 2011.

[12] N. S. Allen, M. Edge, J. Verran, J. Stratton, J. Maltby, and C. Bygott, “Photocatalytic titania based surfaces: Environmental benefits,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 93, no. 9, pp. 1632–1646, Sep. 2008.

[13] J. Mo, Y. Zhang, Q. Xu, J. J. Lamson, and R. Zhao, “Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review,” *Atmospheric Environment*, vol. 43. pp. 2229–2246, 2009.

[14] M. Smits, C. kit Chan, T. Tytgat, B. Craeye, N. Costarramone, S. Lacombe, and S. Lenaerts, “Photocatalytic degradation of soot deposition: Self-cleaning effect on titanium dioxide coated cementitious materials,” *Chem. Eng. J.*, vol. 222, pp. 411–418, Apr. 2013.

[15] M. Smits, D. Huygh, B. Craeye, and S. Lenaerts, “Effect of process parameters on the photocatalytic soot degradation on self-cleaning cementitious materials,” *Catal. Today*, vol. 230, pp. 250–255, Jul. 2014.

[16] A. Mirabedini, S. M. Mirabedini, A. A. Babalou, and S. Pazokifard, “Synthesis, characterization and enhanced photocatalytic activity of TiO2/SiO2 nanocomposite in an aqueous solution and acrylic-based coatings,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 72, no. 3, pp. 453–460, Nov. 2011.

[17] M. Sökmen, I. Tatlıdil, C. Breen, F. Clegg, C. K. Buruk, T. Sivlim, and S. Akkan, “A new nano-TiO2 immobilized biodegradable polymer with self-cleaning properties.,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 187, no. 1–3, pp. 199–205, Mar. 2011.

[18] T. Martinez, A. Bertron, G. Escadeillas, E. Ringot, and V. Simon, "BTEX abatement by photocatalytic TiO2-bearing coatings applied to cement mortars," *Build. Environ.*, vol. 71, pp. 186–192, Jan. 2014.

[19] J. Auvinen and L. Wirtanen, "The influence of photocatalytic interior paints on indoor air quality," *Atmos. Environ.*, vol. 42, pp. 4101–4112, 2008.

[20] M. M. Ballari and H. J. H. Brouwers, "Full scale demonstration of air-purifying pavement," *J. Hazard. Mater.*, vol. 254, pp. 406–414, 2013.

[21] G. Hüsken, M. Hunger, and H. J. H. Brouwers, "Experimental study of photocatalytic concrete products for air purification," *Build. Environ.*, vol. 44, no. 12, pp. 2463–2474, 2009.

[22] L. Senff, D. M. Tobaldi, S. Lucas, D. Hotza, V. M. Ferreira, and J. a. Labrincha, "Formulation of mortars with nano-SiO2 and nano-TiO2 for degradation of pollutants in buildings," *Compos. Part B Eng.*, vol. 44, no. 1, pp. 40–47, Jan. 2013.

[23] M. Radeka, S. Markov, E. Lončar, O. Rudić, S. Vučetić, and J. Ranogajec, "Photocatalytic effects of TiO2 mesoporous coating immobilized on clay roofing tiles," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 1, pp. 127–136, 2014.

[24] C.-S. Lee, J. Kim, J. Y. Son, W. Choi, and H. Kim, "Photocatalytic functional coatings of TiO2 thin films on polymer substrate by plasma enhanced atomic layer deposition," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 91, no. 3–4, pp. 628–633, Sep. 2009.

[25] X. Zhao, L. Lv, B. Pan, W. Zhang, S. Zhang, and Q. Zhang, "Polymer-supported nanocomposites for environmental application : A review," *Chem. Eng. J.*, vol. 170, pp. 381–394, 2011.

[26] M. Langlet, a Kim, M. Audier, C. Guillard, and J. . Herrmann, "Transparent photocatalytic films deposited on polymer substrates from sol–gel processed titania sols," *Thin Solid Films*, vol. 429, no. 1–2, pp. 13–21, Apr. 2003.

[27] C. Minero, A. Bedini, and M. Minella, "On the Standardization of the Photocatalytic Gas/Solid Tests," *Int. J. Chem. React. Eng.*, pp. 1–16, Jan. 2013.

[28] S. Ifang, M. Gallus, S. Liedtke, R. Kurtenbach, P. Wiesen, and J. Kleffmann, "Standardization methods for testing photo-catalytic air remediation materials: Problems and solution," *Atmos. Environ.*, vol. 91, pp. 154–161, Jul. 2014.

[29] B. Kartheuser, N. Costarramone, T. Pigot, and S. Lacombe, "NORMACAT project: normalized closed chamber tests for evaluation of photocatalytic VOC treatment in indoor air and formaldehyde determination.," *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, vol. 19, no. 9, pp. 3763–71, Nov. 2012.

[30] Q. L. Yu, M. M. Ballari, and H. J. H. Brouwers, "Indoor air purification using heterogeneous photocatalytic oxidation. Part II: Kinetic study," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 99, no. 1–2, pp. 58–65, Aug. 2010.

[31] S. Lorencik, Q. L. Yu, and H. J. H. Brouwers, "Research into air purifying lightweight concrete," in *5th International conference on Non traditional cement & concrete; Brno, Czech republic, 2014*, 2014, pp. 2–5.

[32] M. Gallus, V. Akylas, F. Barmpas, a. Beeldens, E. Boonen, a. Boréave, M. Cazaunau, H. Chen, V. Daële, J. F. Doussin, Y. Dupart, C. Gaimoz,

C. George, B. Grosselin, H. Herrmann, S. Ifang, R. Kurtenbach, M. Maille, a. Mellouki, K. Miet, F. Mothes, N. Moussiopoulos, L. Poulain, R. Rabe, P. Zapf, and J. Kleffmann, “Photocatalytic de-pollution in the Leopold II tunnel in Brussels: NOx abatement results,” *Build. Environ.*, vol. 84, no. 2, pp. 125–133, 2015.
[33] E. Boonen and A. Beeldens, “Photocatalytic roads: From lab tests to real scale applications,” *Eur. Transp. Res. Rev.*, vol. 5, no. June 2011, pp. 79–89, 2013.
[34] M.J. Pitkethly, Nanomaterials - the driving force, Mater. Today 7 (2004) 20-29.
[35] Cientifica, Half Way to Trillion Dollar Market? A critical Review of the Diffusion of Nanotechnologies, 2007.
[36] Freedonia, World specialty silicas, 2012.
[37] R.C.L. Jonckbloedt, The dissolution of olivine in acid, a cost effective process for the elimination of waste acids. PhD Thesis, Utrecht University, 1997.
[38] R.H. Perry and D.W. Green, Perry's chemical engineers' handbook, McGraw-Hill, 2008.
[39] R.A. Robie, B.S. Hemingway, and H. Takei, Heat capacities and entropies of Mg2SiO4, Mn2SiO4, and Co2SiO4 between 5 and 380 K, American Mineralogist 67 (1982) 470-482.
[40] A. Lazaro, M.C. Van de Griend, H.J.H. Brouwers, and J.W. Geus, The influence of process conditions and Ostwald ripening on the specific surface area of olivine nano-silica, Microporous Mesoporous Mater. 181 (2013) 254-261.
[41] A. Lazaro, H.J.H. Brouwers, G. Quercia, and J.W. Geus, The properties of amorphous nano-silica synthesized by the dissolution of olivine, Chem. Eng. J. 211-212 (2012) 112-121.
[42] K. Sobolev, I. Flores, R. Hermosillo, R. Nanomaterials and Nanotechnology for High-performance cement composites, Proceedings of ACI Session on Nanotechnology of Concrete: Recent Developments and Future Perspectives, November 7 (2006), Denver, U.S.A., pp. 91-118.
[43] M. Nili, A. Ehsani, K. Shabani (2010). Influence of nano-SiO_2 and micro-silica on concrete performance. Proceedings Second International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies. June 28-30 (2010). Universita Ploitecnica delle Marche, Ancona, Italy, 2010, pp. 1-5.
[44] G. Quercia and H.J.H. Brouwers. Application of nano-silica (nS) in concrete mixtures. In Gregor Fisher, Mette Geiker, Ole Hededal, Lisbeth Ottosen, Henrik Stang (Eds.), 8th fib International Ph.D. Symposium in Civil Engineering. Lyngby, June 20-23 (2010), Denmark, pp. 431-436.
[45] A. Lazaro, G. Quercia, H.J.H. Brouwers, J.W. Geus. Synthesis of a green nano-silica material using beneficiated waste dunites and its application in concrete. World Journal of Nano Science and Engineering 3 (3) (2013), pp. 41-51.
[46] G. Quercia, A. Lazaro, J.W. Geus, H.J.H. Brouwers. Characterization of morphology and texture of several amorphous nano-silica particles used in concrete. Cement and Concrete Composites 44 (2013), pp. 77-92.

[47] G. Quercia, H.J.H. Brouwers, G. Hüsken. Water demand of amorphous nano silica and their impact on the workability of cement paste. Cement and Concrete Research 42 (2012), pp. 344-357.
[48] M. Hunger. An integral design concept for ecological self-compacting concrete. PhD thesis, Eindhoven University of Technology, the Netherlands(2010), pp. 1-260.
[49] G. Quercia. Application of nano-silica in concrete. PhD dissertation, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, the Netherlands (2014), NL:1-328.
[50] G. Hüsken and H.J.H. Brouwers. A new mix design concept for earth-moist concrete: A theoretical and experimental study. Cement and Concrete Research 38 (2008), pp. 1246-1259.
[51] G. Quercia, P. Spiesz, G. Hüsken, H.J.H. Brouwers. SCC modification by the use of amorphous nano-silica. Cement and Concrete Composites 45 (2014), pp. 69-81.
[52] G. Quercia, J.J.G. Van der Putten, G. Hüsken, H.J.H. Brouwers. Photovoltaic silica-rich waste sludge as cementitious supplementary materials (SCM). Cement and Concrete Research 54 (2013), pp. 161-179.

Authors

Dip.-Ing. S. Lorencik, Dr. G. Quercia, Dr. A. Lazaro, Dr. Q.L. Yu, Prof. dr. ir. H.J.H. Brouwers
Eindhoven University of Technology
Department of the Built Environment
P.O. Box 513

NL – 5600 MB Eindhoven

Thelen, M., Witzleben, S.

Wirkung von Zementzusätzen auf die Frühfestigkeit von Portlandzementsystemen

Einleitung

Puzzolane werden bereits seit der frührömischen Zeit als Zementzusatz verwendet. Neben dem damals eingesetzten Trassmehl, einem natürlichen Puzzolan, werden heutzutage zunehmend synthetische Produkte eingesetzt. Diese synthetischen Puzzolane fallen als Nebenprodukte in anderen Industriezweigen an, wie Mikrosilica und Flugaschen, oder werden aufgrund ihrer spezifischen Wirkung auf zementäre Systeme produziert. Diese Materialien werden aus Gründen der Kostenreduktion oder aufgrund eines geringeren Carbon Footprint eingesetzt.
Sie weisen als Hauptcharakteristikum reaktionsfähige Kieselsäure auf, die während der Hydratation der Klinkerphasen durch Calciumhydroxid festigkeitsbildende Calciumsilicathydrate bilden. Sie läuft schematisch in folgenden Schritten ab [1]:

1. Hydrolyse und Umsetzung der Silicatphasen

C_3S, β-C_2S	+	H_2O	=	**CH**	+	C-S-H
Alit, Belit	+	Wasser	=	Portlandit	+	Calciumsilicathydrat

2. Folgereaktion mit Siliciumdioxid

CH	+	SiO_2	+	H_2O	=	C-S-H
Portlandit	+	Siliciumdioxid	+	Wasser	=	Calciumsilicathydrat

Die Festigkeitssteigerung durch die puzzolanische Reaktion verläuft deutlich langsamer als die rein zementäre Erhärtung. Es handelt sich um eine Folgereaktion der Hydrolyse der Klinkermineralien welche an die Umsetzung zu Portlandit gekoppelt ist. Hydrolyse ist somit die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion und steht in Konkurrenz zu Hydratation. Die Bildung von Hydraten vermindert die schnell ablaufenden reaktiven Flüssigphasenionentransporte, die eine pH-wertabhängige Reaktion der Puzzolane beeinflusst [1, 2].
Es wird daher unterschieden zwischen sauren und basischen Puzzolanen die sich auf die Hydrolyse und somit auf die Kristallphasenbildung und Festigkeit auswirken [2].
Die Partikelform und –größe der Puzzolane hat ebenfalls großen Einfluss auf die Eignung als Zementersatz. Der Wasseranspruch, um eine vergleichbare Verarbeitbarkeit zu erhalten, unterscheidet sich stark von reinen Zementleimen und steht in Konkurrenz zum w/z-Wert, der für eine optimale Festigkeit benötigt wird [3].
Durch den Einsatz von Verflüssigern kann die Konsistenz der Bindemittel eingestellt werden, allerdings kann durch diese oberflächenaktiven Substanzen, die auf den Partikeln adsorbiert werden, der hydrolytische Angriff sowie die Mineralphasenbildung negativ beeinflusst werden [4, 5, 6].
Ziel der Untersuchungen ist es, für Puzzolane und Additive Grundcharakteristiken zu ermitteln, die sowohl die Mineralphasenumsetzung wie auch die Festigkeitswerte bei einer guten Verarbeitbarkeit gewährleisten.

Rohstoffe

Ein kommerziell verfügbarer Portlandzement (CEM I 52,5 R) der Fa. Wittekind (D-Erwitte) diente als Basis für die CEM-Puzzolanversätze.
Als verflüssigende Additive wurden zwei handelsübliche Produkte der Fa. Zschimmer und Schwarz (D-Lahnstein) verwendet.
Als puzzolanische Komponente wurde ein Metakaolin der NewChem AG (CH-Pfäffikon) eingesetzt, welches durch Flash-Calcination aufbereitet wird. Es zeichnet sich durch sein hohes Vermögen aus Portlandit in Form stabiler CSH Phasen zu binden [7]. Eine Flugasche wurde von der Fa. BauMineral GmbH (D-Herten) zur Verfügung gestellt. Flugaschen sind bekannt für ihre positive Wirkung auf die Dauerhaftigkeit und Nachhärtung. Sie bewirken eine Reduktion des w/z-Wertes und der Hydratations-wärmeentwicklung [8]. Ein Puzzolan mit einem sehr hohen amorphen SiO_2-Gehalt ist Mikrosilica das von Elkem AS, Silicon Materials / NO-Kristiansand zu Verfügung gestellt wurde.
In der folgenden Tabelle sind die spezifischen Eigenschaften der eingesetzten Puzzolane aufgeführt.

Tab.1
Charakteristische Kenngrößen der Puzzolane

	Mikrosilica	Metakaolin	Flugasche
Spezifische Oberfläche nach BET [m²/g]	20	18	2
Gehalt an SiO_2 [M-%]	98	55	54
Schüttdichte [g/cm³]	0,3	0,4	1,2
Glühverlust [%]	3	<1	5

Equipment

Die Konsistenzprüfung der untersuchten Mörtelversätze wurde an einem Hägermann-Ausbreittisch durchgeführt.
Die Entwicklung der Frühfestigkeit wurde mittels Ultraschalllaufzeitmessung am Ultraschall-Mess-System IP8 der Firma UltraTest über eine definierte Messstrecke von 40 mm bestimmt.
Die in situ-Messungen der Umsetzung der zementären Phasen erfolgten an einem D2-Phaser der Fa. Bruker mit einem optimierten Probenhalter(Abb.1).

Messung der Ausbreitmaße

Die Ausbreitmaße der Mörtel wurde über einen Hägermann-Ausbreittisch (Testing) ermittelt. Eine indirekte Aussage zum Setzmaß liefert der Wert der Ausbreitung vor der Schlagbeanspruchung, es wurden daher zusätzlich diese Maße notiert. Die Differenz zwischen der Ausbreitung nach 15-fachem und nach 25-fachem Schlagen gibt Aufschluss über Fließfähigkeit unter zunehmender dynamischer Belastung, sie wurden in mm ausgelesen.

Messung der Ultraschallaufzeit

Die Mörtel zur Ultraschalllaufzeitmessung mussten nach ersten Vorversuchen aufgrund der Schwindung des Zements während der Erhärtung optimiert werden. Bei reinen Zementleimproben führte die Verdichtung zu einem Abbruch der Kontaktfläche des Ultraschallimpulsgebers bzw. -Detektors und somit zum Ende der Messung.
Es wurde daher in Vorversuchen eine geeignete Zugabemenge an Sand ermittelt, um die Schwindung zu kompensieren. Eine Zugabe von 75 % Sand, wie sie nach DIN 196 für Festigkeitsprüfungen eingesetzt wird, führte zu einer Retardierung des Hydratationsverlaufes. Ein Verhältnis von Sand zu Zement in gleichen Anteilen zeigte weder ein Verzögerung des Abbindeverhaltens noch eine Schwindung in störendem Maße.
Es werden Mischungen aus Puzzolanen und einem CEM I bei einem Substitutionsgrad von 25% vorhomogenisiert und mit einem w/f-Wert = 0,5 für 2 Minuten an gemischt und nach der Zugabe von Sand weitere 2 Minuten gerührt. Der Mörtel wurde in die Messdose eingefüllt und durch Aufschlagen verdichtet und entgast. Die Probe wurde anschließend mit einer PE Folie gegen Austrocknung geschützt. Minütlich wurde durch eine Dreifachbestimmung die Laufzeit der longitudinalen Komponente des Ultraschallimpulses über einen Zeitraum von sieben Tagen gemessen. Zur Bewertung der Frühfestigkeit wurden die ersten 360 Minuten betrachtet.

Röntgenbeugungsanalysen

Ein Zementleim wurde mit einem w/z = 0,5 an gemischt und in einen speziell angefertigten Probenhalter (Abb. 1) gegeben. Dieser ermöglicht ein größeres Probenvolumen und eine Höhenkorrektur des eingebrachten Materials. Die Probe wird zum Schutz vor Austrocknung und Carbonatisierung mit einer Polyimidfolie als Diffusionsbarriere bedeckt. Die Beugungsanalyse wurde mit folgenden Parametern durchgeführt:
Generator: 30 kV, 10 mA; Divergenzblende: 1 mm; Winkelbereich: 6-65°; Schrittweite: 0,048; Probenrotation: 15 s^{-1}.
Ein Scan hatte eine Dauer von ca. 20 Minuten. Der erste Messzyklus wurde so angelegt, dass nach exakt eine Stunde nach dem Anmischen die Messung abgeschlossen ist und sich nach einer Wartezeit von 40 Minuten der nächste Zyklus anschließt. Auf diese Art wurden die ersten 24 h des Abbindens analysiert.

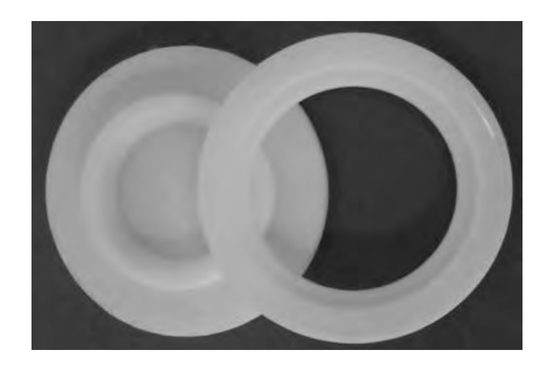


Abb.1: Teflon-Probenhalter für In-Situ-Messungen im Reflexionsmodus.

Ergebnisse und Diskussion

Ausbreitmaße bei unterschiedlichen Puzzolanen

Die Ausbreitmaße eines Zementleims respektive Mörtels geben Aufschluss über die Wassermenge, die nicht zur Benetzung der Partikel benötigt wird. Je größer die Oberfläche des Pulvers, desto höher die Wassermenge die benötigt wird um die Partikel zu benetzen. Durch eine konstante Wassermenge wird der Hydratationsgrad der Klinkerbestandteile nicht durch die Eingangsgrößen verfälscht und lässt somit einen Schluss über die Wirkungen der Puzzolane auf die Umsetzung des Klinkers zu. Für die Untersuchungen wurde daher der Hydratationsgrad konstant gehalten. Da die Porosität, Dichte und somit auch Festigkeit von der Konsistenz des angefertigten Mörtels abhängt, sind die Ausbreitmaße der Zement-Puzzolangemische in Abbildung 2 dargestellt.

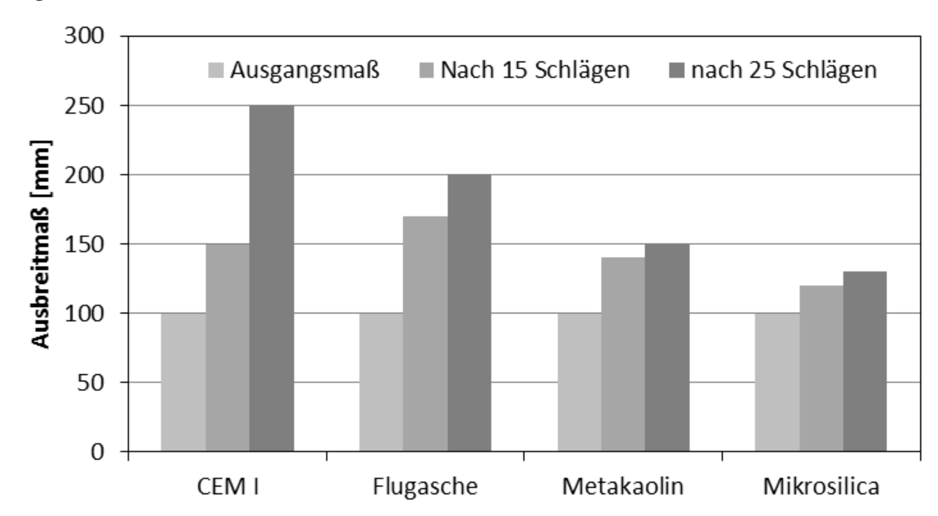


Abb.2: Vergleich der Ausbreitmaße der Zement-Puzzolan-Blends bei einem Substitutionsgrad von 25%.

Puzzolane, die eine hohe spezifische Oberfläche aufweisen (Vergl. Tabelle 1), zeigen geringere Ausbreitmaße. Die Oberfläche der Partikel wird zunächst mit Wasser benetzt. Überschüssiges Wasser führt zur Ausbildung eines Wasserfilms, welcher die Gleiteigenschaften verbessert. Bei einer hohen spezifischen Oberfläche des eingesetzten Stoffes reicht daher die zur Verfügung stehende Wassermenge bei einer dynamischen Belastung nicht aus um die Partikel zum gleiten zu bringen. Dies ist auf den hohen Wasserbedarf zur Benetzung der Partikeloberfläche zurückzuführen, der das Ausbilden eines Wasserfilms hindert. Die Kornmorphologie zeigt ebenfalls einen großen Einfluss auf die Ausbreitfähigkeit. Bei der Flugasche wird durch eine globulare Partikelform ein Gleiten der Mörtelmassen begünstigt. Abbildung 2 zeigt, dass nach 15 Schlägen ein höheres Ausbreitmaß verglichen mit der Referenzprobe gemessen wurde. Mikrosilica weist zwar ebenfalls eine vergleichbare Kornform wie bei den Flugaschen vor, jedoch sind die Kugeln deutlich kleiner sodass mehr Wasser zu Benetzung benötigt wird.
Die spezifische Oberfläche des Metakaolins befindet sich ebenfalls auf einem hohen Niveau. Die Kornform unterscheidet sich jedoch stark von den zuvor beschriebenen Puzzolanen. Bei diesem Schichtsilikat wird durch die Flash-Calcination eine poröse Strukturierung erzeugt, wodurch und der Wasserbedarf gesteigert wird.

Ultraschalllaufzeit der Puzzolanversätze

Zur Bewertung der Frühfestigkeit wurden die ersten 360 Minuten betrachtet. Der Reaktionsverlauf der Puzzolanversätze unterscheidet sich deutlich vom Verlauf der Referenzprobe aus reinem Zement. Die Umsetzung der Zementphasen wurde durch die eingesetzten Puzzolane deutlich beeinflusst, wie in Abbildung 3 anhand der Verläufe der Ultraschalllaufzeit der Zementblends zu sehen ist.

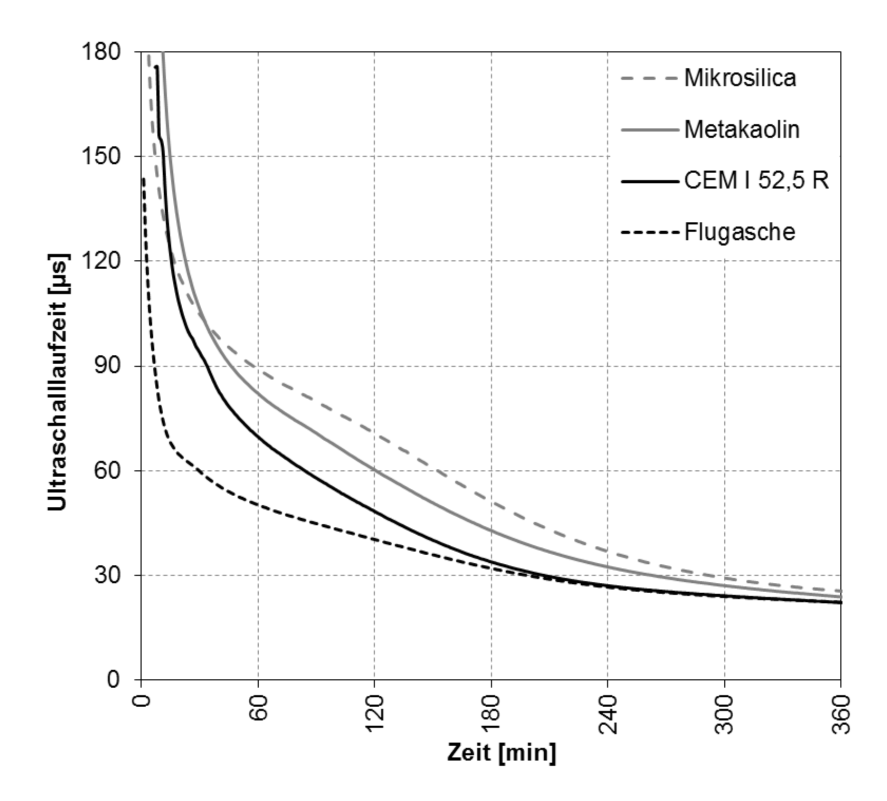


Abb.3: Verlauf der Ultraschalllaufzeit unterschiedlicher Zementcomposites während der ersten 6 Stunden der Hydratation

Die Zugabe von Flugasche wirkte sich stark beschleunigend auf die Laufzeit des Ultraschalls aus. Bereits kurz nach dem Start der Messung ist eine deutliche Verringerung der USL zu beobachten. Nach 60 Minuten wird bereits eine Laufzeit auf dem Niveau gemessen, wie sie bei einer rein zementären Probe erst nach 2 Stunden erreicht wird. Die Zugabe von Mikrosilica löst eine gegensätzliche Wirkung aus. Bei dem eingesetzten Metakaolin und dem Mikrosilica ist eine Verzögerung der Verfestigung durch eine langsamere Abnahme der Ultraschallaufzeit zu beobachten. Die Reaktionszeit, zu der ein Signal mit vergleichbarer Geschwindigkeit die Probe durchdringt, ist in diesem Fall um den Faktor 1,5 langsamer verglichen mit der Referenzprobe aus reinem Zement. Nach 6 Stunden weisen alle dargestellten Proben eine Ultraschallaufzeit auf einem vergleichbaren Niveau auf.

Ultraschalllaufzeit der Versätze mit verflüssigenden Zusätzen

Die verflüssigenden Additive beeinflussen die Anfangsperiode der Ultraschall stark (Abb.4). Die Laufzeit des Ultraschallsignals wird in bei beiden Zusätzen in den ersten 60 Minuten nach dem Anmachen im Vergleich zur Referenzprobe beschleunigt.

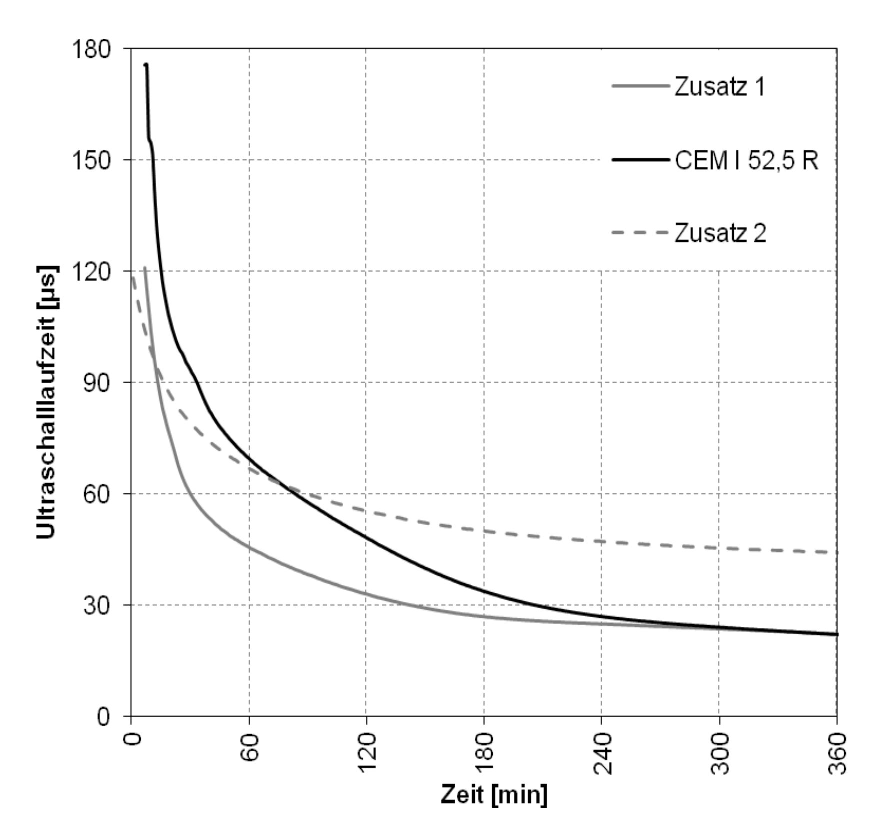


Abb.4: Verlauf der Ultraschalllaufzeit bei der Zugabe von chemischen Additiven.

Die weitere Entwicklung der Schallaufzeit zeigt für den Zusatz 1 eine deutliche Beschleunigung der Abnahme. Die Referenzprobe zeigt nach 2 Stunden eine Dauer der Ultraschalldurchdringung wie sie bei Verwendung des Zusatzstoffes 1 bereits nach ca. 45 Minuten erreicht wird. Nach 300 Minuten befindet sich die Referenz auf einem vergleichbaren Niveau wie die Probe, die mit dem Zusatz 1 versetzt wurde.
Der Verlauf der Ultraschallaufzeitmessung beim Zusatz 2 unterscheidet sich deutlich von der Referenz. In den ersten 60 Minuten zeigt auch diese Probe eine geringere Laufzeit des Ultraschallsignals, diese nimmt aber im weiteren Verlauf deutlich langsamer ab und erreicht nicht das Niveau der Vergleichsproben.

Röntgendiffraktometrische Untersuchung

Die Bewertung der Umsetzung der Klinkermineralien mit Wasser erfolgt durch die Bestimmung der Abnahme der C_3S- und Zunahme der CH-Gehalte. Die Reflexe der C_3S-Phase und der der CH-Phase liegen in direkter Nähe zueinander, sodass eine graphische Darstellung eine gezielte Aussage über die Reaktionsverläufe zulässt.
In Abbildung 5 sind jeweils im linken Bereich der Darstellungen die Zunahmen an Portlandit über einen Zeitraum von 24h aufgetragen, die röntgenographisch ermittelt wurden. Die Reflexe im rechten Teil entsprechen den Abnahmen an C_3S-Phase.

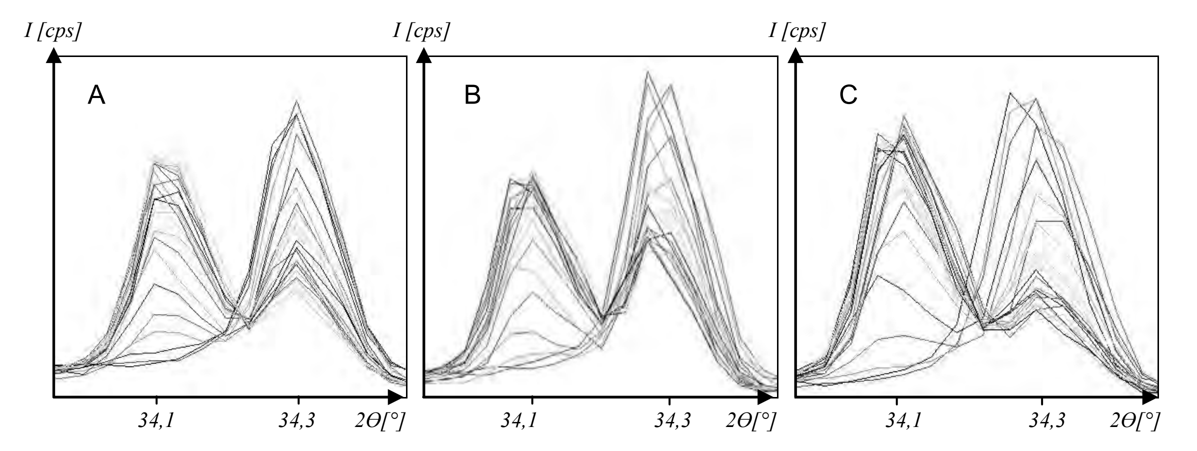


Abb.5: Verlauf der Mineralphasenumsetzung bei Zugabe von Flugasche (A) für reinen Zement (B), und bei Substitution des Zements durch Mikrosilica (C) gemessen mittels XRD.

Es wurden die beiden Puzzolane untersucht, die in der Messung der Ultraschallaufzeit die größten Abweichungen zur Referenzprobe aus reinem Zement aufweisen. Der Vergleich der Abbildungen zeigt, dass die Umsetzung des C_3S bei der flugaschehaltigen Probe nach 24 h ein geringeres Niveau erreicht, verglichen mit der rein zementären Probe. Die Zugabe von Mikrosilica bewirkt eine größere Abnahme des Reflexes und gleichzeitig eine schnellere Zunahme im Bereich des Portlanditsignals.
Dies ist an der Anzahl der Linien, die einer Einzelmessung entsprechen, zu sehen die sich auf dem Ausgansniveau befinden, sowie an der Dichte der Signale im Übergansbereich.

Zusammenfassung

Die Verwendung von Puzzolanen als Zementersatzmaterial führt häufig zu geringeren Ausbreitmaßen bei gleichen w/f-Werten, da viele Puzzolane eine hohe spezifische Oberfläche aufweisen.
Das mittels Ultraschalllaufzeitmessung gemessene Abbindeverhalten ist in der frühen Phase stark abhängig von der Art des Puzzolans. Bei der eingesetzten Flugasche wurde eine Beschleunigung beobachtet wohingegen die Zugabe von Metakaolin und Mikrosilica zu einer leichten Verzögerung führte. Die Messung der Ultraschallaufzeit ergab für alle eingesetzten Puzzolane bei einem Substitutionsgrad von 25% bereits nach 6 Stunden Werte, wie sie bei einem kommerziell eingesetzten CEM I 52,5 R erreicht werden.
In den Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass der Zusatz von verflüssigenden Additiven sowohl zu einer Beschleunigung, als auch zu einer Verzögerung des Abbindeverhaltens führen kann. Unter der Annahme vergleichbarer Dichten und Querkontraktionszahlen ist die Ultraschallaufzeitmessung ein Indiz für die Festigkeiten.
Durch die Wahl geeigneter, chemischer Zusätze lassen sich sowohl die Verarbeitungseigenschaften, wie auch die Retention oder Beschleunigung einstellen.
Die Puzzolane zeigen je nach Art stark verschiedene Einflüsse auf die Mineralphasenumsetzung, wie auch Ultraschallaufzeit.
Die Kombination der Puzzolane mit chemischen Zusätzen ermöglicht die gezielte Einstellung der mechanisch-technologischen Eigenschaften bei einem hohen Grad der Substitution des Zements.

Danksagung

Wir danken herzlich dem BMBF für die Förderung des Projektes Aktiv Puzzolan und den beteiligten Projektpartnern für die zur Verfügung gestellten Produkte und fachliche Unterstützung.

Literatur

[1] Stark, J.; Wicht, B.: Dauerhaftigkeit von Beton, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2013, S. 41, 51

[2] Stark, J.; Wicht, B.: Dauerhaftigkeit von Beton, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2013, S. 41

[3] Verein Deutscher Zementwerke e.V; Zement-Taschenbuch 2002; Verlag Bau+Technik, 50. Ausgabe, 2002, S.125-127

[4] Blask, O: Zur Rheologie von polymermodifizierten Bindemittelleimen und Mörtelsystemen, Dissertation Universität Siegen, 2002, S.218

[5] Jenni, A.; Zurbriggen, R; et al.: Changes in microstructures and physical properties of polymer-modified mortars during wet storage; Cement and Concrete Research, Volume 36, Issue 1, January 2006, Pages 79–90

[6] de Reese, J.; Lenz, P.; et al.: Influence of type of superplasticizer and cement composition on the adhesive bonding between aged and fresh concrete, Construction and Building Materials, Volume 48, November 2013, Pages 717–724

[7] Bézard, Denis : HTTP://WWW.METAKAOLIN.INFO/REACTION-WITH-CEMENT-AND-LIME.HTML, Stand 02.05.2015

[8] Ramezanianpour, Ali Akbar: Cement Replacement Materials, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2014, S. 64-69

[9] Fylak, M.; Meier, R.; et al.: Neue analytische Methoden zur Untersuchung von Hydratationsreaktionen in Portlandzementen, Erlanger Beitr. Petr. Min. Nr. 17, Erlangen 2007, S 36-42

Ansprechpartner:

M Sc. Michaela Thelen
Michaela-thelen@h-brs.de
Hochschule Bonn-Rhein-Sieg
Von-Liebig-Str. 20
53359 Rheinbach

Ermilova, E.U.; Kamalova, Z.A.; Rakhimov, R.Z.

Composite Portland cements with hibrid mineral additives and hyperplasticizer

1. Introduction

The main direction of sustainable development in cement and concrete producing is the creating Defined Performance Concrete. The Defined Performance Concrete is the new generation of High Performance Concrete. This direction can expand with using multifunctional additives, which consist of mineral and organic parts. The main active mineral additives are silica fume, fly ash, metakaolin, blast-furnace slag. Studies of many authors [1-7] have shown that the efficiency of mineral supplements increases when introduce in Portland 2 or more varieties of active mineral additives at the same time. But, due to their high dispersion it is necessary to use plasticizers of new generations such as polycarboxylate hyperplasticizers. In this context, the aim of our research was to develop a composite of Portland cement based on a hibrid mineral additive and polycarboxylate hyperplasticizer. For this purpose, we have chosen the following mineral additives: metakaolin (product of thermal processing of kaolin clays), fly ash, tripoli and polycarboxylate hyperplasticizer. The purpose of our research is to obtain the optimal composition of hibrid mineral additive for cement with using metakaolin, fly ash, tripoli and polycarboxylate hyperplasticizer PantarhitPlv 160. More than that, the aim of our experiment is to determine the effectiveness of components, and its functional compatibility to reach the best physical and mechanical parameters of blended Portland cements based on this hybrid additive.

2. Experimentalprogram

2.1. Raw Materials

The studies were executed on Portland cement of Holcim (Rus) CEM I 42,5 N (Table 1). Choice of the cement based on the sensitivity of hyperplasticizers to content of tricalcium aluminate (increasing C3A content decreases the efficiency of superplasticizer, but high concentrations of tricalcium aluminate affects slightly on the properties of the cement paste with superplasticizer) [8-10].

Tab.1:
Characteristics of Portland cement CEM I 42,5 N

Compressive strength, MPa		Parameters	
3 days	33,5	Specific surface (Blaine)	3450 sm^2/g
28 days	51,0	Volume weight/ Bulk density	1000 /л
After steaming	42,0	Normal consistency	26 %
		Initial setting	2:50 h:min
		Final setting	4:10 h:min
Mineralogical composition of clinker			
AlitC_3S	BeliteC_2S	Aluminates C_3A	Aluminate-ferritesC_4AF
67.0	11.0	4.0	15.0

The first used mineral additive is metakaolin from Magnitogorsk VMK-47 LLC "Synergy" (TU 572901-001-65767184-2010). Metakaolin is product of heat treatment of mono-mineral kaolinite clays $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ at temperature of 650-800°C. Its original crystal structure is destroyed with forming an amorphous phase (metakaolinite) during the dehydration reaction, with removing from the structure of the main part of constitutional water (about 14 wt.%).Pozzolanic activity of metakaolin depends on the content of aluminum ions in an unstable coordination V of oxygen, and with increasing of aluminum ions content in such coordination. Reactivity of metakolin also depends on the fineness of particles, which characterizes the content of the basic substance, the type and amount of impurities. According to the investigations [11] for the complete $Ca(OH)_2$ binding, the degree of substitution of cement by metakaolin should be between 15% to 30-40% parts by weight. However, in [12]it is told that in order to avoid a corrosion of cement stone the dosage of metakaolin should be no more than 3% by weight of the cement.

As the second component of hybrid additive was chosen the tripoli of the field "Murachevskaya Mountain" in Kaluga region. Properties of the Tripoli is very similar with diatomite's properties, and adding it into the Portland cement improves some of its technical properties such as water and sulphate resistance, reduces the exothermic of mixture. In Portland cement the process of hydration minerals in the presence of water in conventional temperature occurs the formation of calcium hydroxide which can reacts with Tripoli. During the pozzolanic reaction calcium hydrosilicates are formed[13]:

$$SiO_2 + Ca(OH)_2 + n(H_2O) = CaO \cdot SiO_2 \cdot (n+1)H_2O$$

The most effective dosage of diatomite for increasing of sulphate resistance is 3-10% by weight of cement[14].

The third component of complex additive is siliceous fly ash from Troitsk GRES. The adding of fly ash in concrete increases its strength, density, water resistance, resistance to corrosion.

The chemical composition of the materials is shown in Table 2.

Tab. 2:
Chemical composition of experimental materials

Chemical composition (%)	Holcim (Rus) CEM I 42,5 N	Tripoli of the field «Murachevskaya Mountain», Kaluga region	Magnitogorsk metakaolin VMK-47	Fly ash from Troitsk GRES
CaO	63,0	1,43	-	1,4
SiO_2	20,5	86	54,1	56,5
Al_2O_3	4,5	7,14	44,8	33,5
Fe_2O_3	4,5	3,3	0,1	4,52
MgO	-	0,834	-	1,12
SO_3	3,0	0,0102	-	0,2
Na_2O	-	0,8892	-	
TiO	-	0,387	-	
ZrO	-	0,0096	-	
MnO	-	-	-	0,135

Not looking at advantages of active mineral additives they are ineffective without using superplasticizers [16-18]. In our investigation we used polycarboxylate hyperplasticizer Pantarhit 160 Plv.

2.2.Experimental Process

For optimization the composition of blended Portland cement we applied the method of mathematical planning of the experiment. As variables were chosen dosages of: metakaolin - MK (X1), fly ash -FA (X2), tripoli - Tr (X3). Base layer and varying intervals factors are shown in Table 3.

Tab. 3:
Coded and natural variable factors

First factor	Second factor	Third factor
X1- Metakaolin MK	X2- Fly-ash-FA	X3- Tripoli–Tr
Basic meaning	Basic meaning	Basic meaning
X1o	X2o	X3o
7	10	6
The interval of variation	The interval of variation	The interval of variation
ΔX1	ΔX2	ΔX3
3	4	2

As optimization parameters Y (response functions) were accepted:

Y1 - the compressive strength of blended Portland cement stone at the age of 7 days, MPa;

Y2 – the compressive strength of blended Portland cement stone at the age of 28 days, MPa;

Y3 – the average density of blended Portland cement stone at the age of 28 days, kg/ cm3;

Regression equations are presented in the form of a polynomial of the second degree:

$$Y1= -37{,}556+8{,}61\cdot X1+4{,}95\cdot X2 +13{,}55\cdot X3-0{,}120\cdot X1\cdot X2 -0{,}775\cdot X1\cdot X3-0{,}112\cdot X2\cdot X3-0{,}320\cdot X12-0{,}162\cdot X22-0{,}669\cdot X32;$$

$$Y2=5{,}509+6{,}26\cdot X1+6{,}41\cdot X2 +6{,}51\cdot X3+0{,}024\cdot X1\cdot X2-0{,}0084\cdot X1\cdot X3-0{,}351\cdot X2\cdot X3-0{,}497\cdot X12-0{,}183\cdot X22-0{,}502\cdot X32;$$

$$Y3= -1{,}028+0{,}118\cdot X1+0{,}048\cdot X2+0{,}214\cdot X3+0{,}0018\cdot X1\cdot X2-0{,}0016\cdot X1\cdot X3+0{,}00298\cdot X2\cdot X3-0{,}0094\cdot X12-0{,}0041\cdot X22-0{,}0213\cdot X32$$

Estimated value of the F-Fisher criterion (assessment of the adequacy) for the functions Y1, Y2, Y3 are, 1.98; 4.27; 3.73 respectively, i.e. lower than theoretical, which is equal to 5.05 at a 5% level of significance. This indicates that the equations are adequate.

According to experiences were conducted on samples – cubes of blended cement stone 2x2x2 cm, some of which, after 24 hours of curing in normal humidity conditions was immersed in water for 28 days. Another part of the sample was subjected to steam curing for the standard mode of heat treatment (2 + 4 + 6 + 2). The specimens were tested for compressive strength at 7 and 28 days, and also after steam curing standing during 4 hours.

3. Results and Discussion

According to the obtained regression equations response function were constructed in the form of two-parameter dependencies. In Figure 1 a graphical interpretation of the dependence of the compressive strength at the age of 7 days MPa from contents of active mineral additives is shown.
Figure 1 represents that the optimal content of fly ash is 10-13% and for tripoli is 5-7% by weight. These ranges can be extended to 14% of ash and 8% of tripoli, with a slight decrease in the strength of the composite cement stone.
As it is seen in the figure 1 the blended Portland cement stone samples with a content of additives: metakaolin (MK) to 5% fly ash from 7% to 15%, with a maximum content of tripoli equal to 8% have the greatest strength. With increasing doses of the ash, the dose of tripoli should be reduced. The strength of the blended Portland cement stone is 75-81% of the ordinary cement stone strength, then the degree of substitution of Portland cement by complex additive is about 25-30%.

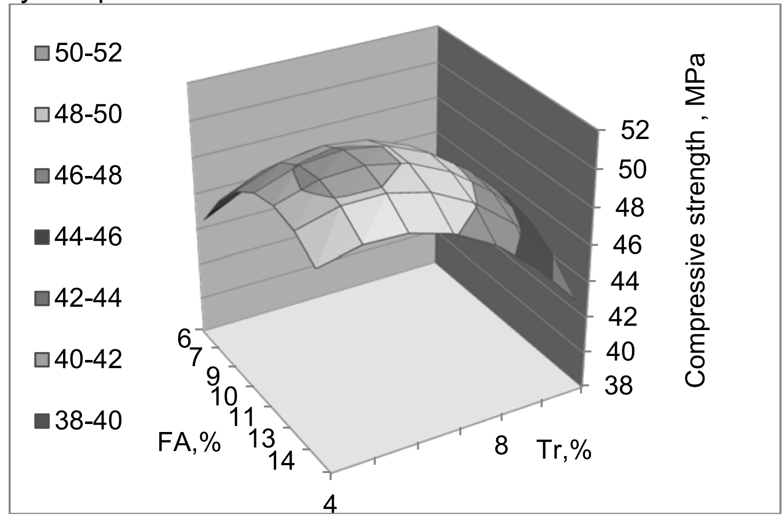


Fig. 1 The dependence of the compressive strength of blended Portland cement stone at the age of 7 days on the content of FA and Tr, when the content of MK =8%

In Figure 2 and 3 the dates of compressive strength and density of blended Portland cement stone at the age of 28 days are presented.

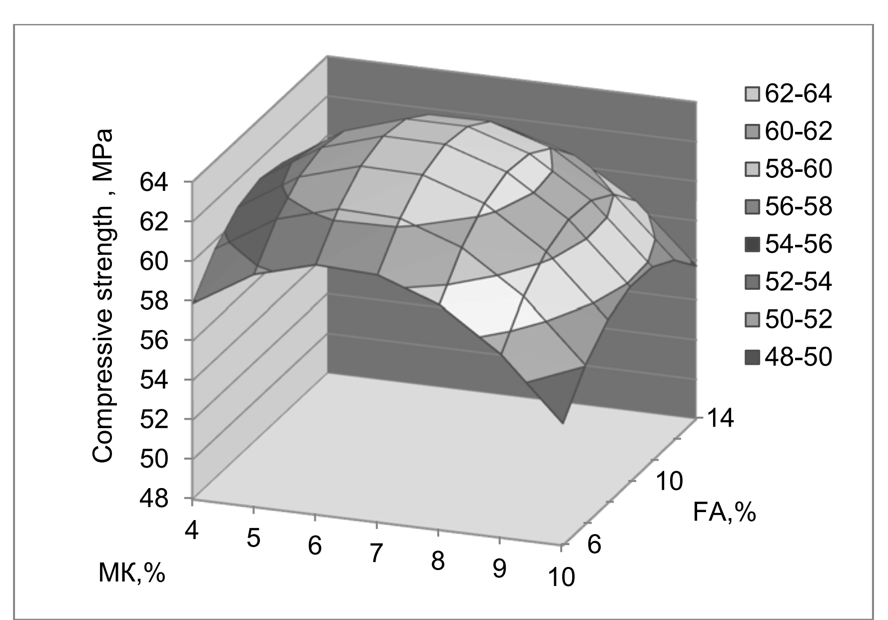


Fig. 2 The dependence of the compressive strength of blended Portland cement stone at the age of 28 days on the content of MK and FA, when the content of Tr=8%

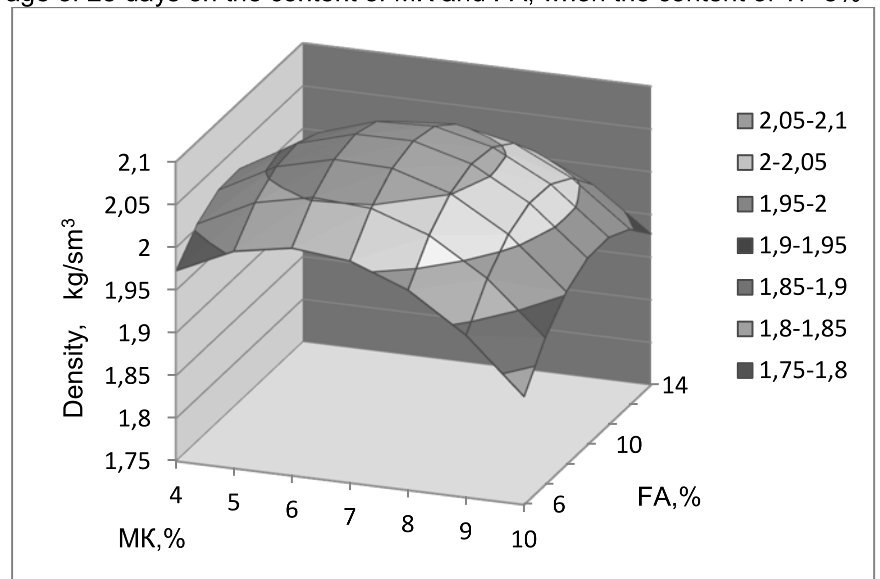


Fig. 3 The dependence of the density of blended Portland cement stone at the age of 28 days on the content of MK and FA, when the content of Tr=8%

In figure 2 and figure 3 are shown that the optimum content of additives in the maximum content of tripoli 8% are metakaolin - 4,5-8,5% and fly ash - 7-14%. In this case, the strength of the composite cement paste amounts 60-70% of the strength of the ordinary Portland cement stone. The replacement of Portland cement is 25-30%.

Using these mathematical models of dependences the compressive strength of cement paste at different age hardening on investigated factors (amount and ratio of additives) can get a full understanding of the nature of the interaction between the additives themselves and the effectiveness of a mineral additive or complex in general.

For further research composition of complex additives was adopted:

- Metakaolin -8%
- Fly ash - 20%
- Tripoli - 8%

In order to achieve a grade strength of ordinary cement paste, as well as to verify the compatibility and possibility of using complex additive with plasticizers, polycarboxylate hyperplasticizer Pantarhit 160 Plv was adopted. This plasticizer is the least sensitive to the mineralogical composition of Portland cement according to the data of the manufacturer, ensures the stability of properties the resulting products. The active substance is polyacrylic acid.

Tests were conducted on samples of cement stone cubes 2x2x2 sm, some of which, after 24 hours of curing in normal humidity conditions was immersed in water for 28 days. Another part of the sample was subjected to steam curing for the standard mode of heat treatment (2 + 4 + 6 + 2). The specimens were tested for compressive strength at 7 and 28 days, and also after steam curing standing during 4 hours. Hyperplasticizer is administered as recommended by the manufacturer in amount of 0.5 to 1% by weight of the binder based with complex additive. The obtained data are presented in Figures 4-5.

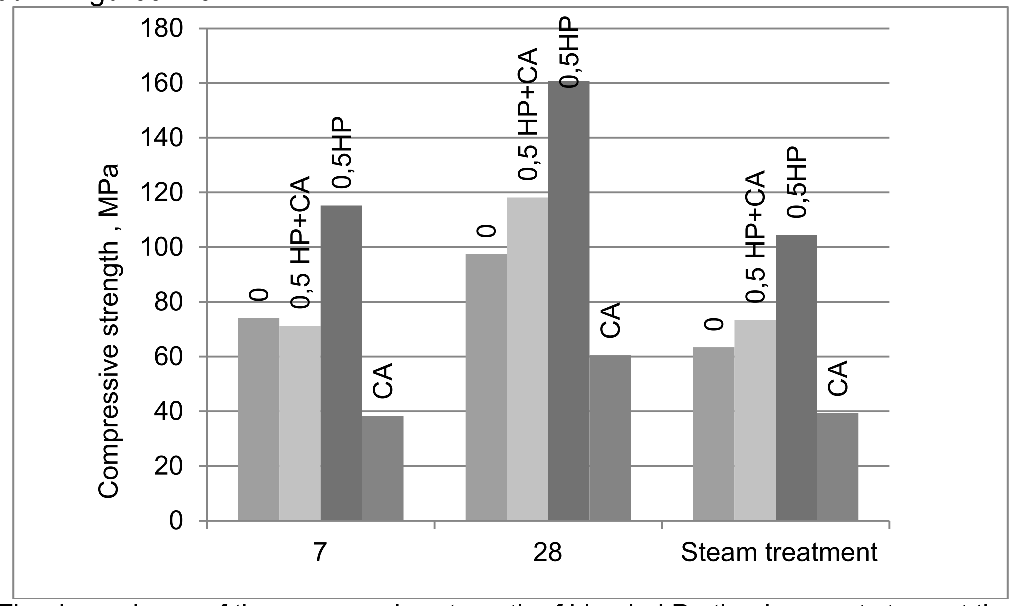


Fig. 4: The dependence of the compressive strength of blended Portland cement stone at the age of 28 days: 0 - control sample, 0.5HP+CA - 0.5% of hyperplasticizer and the complex additive, 0.5HP - 0.5% of hyperplasticizer, CA - complex additive.

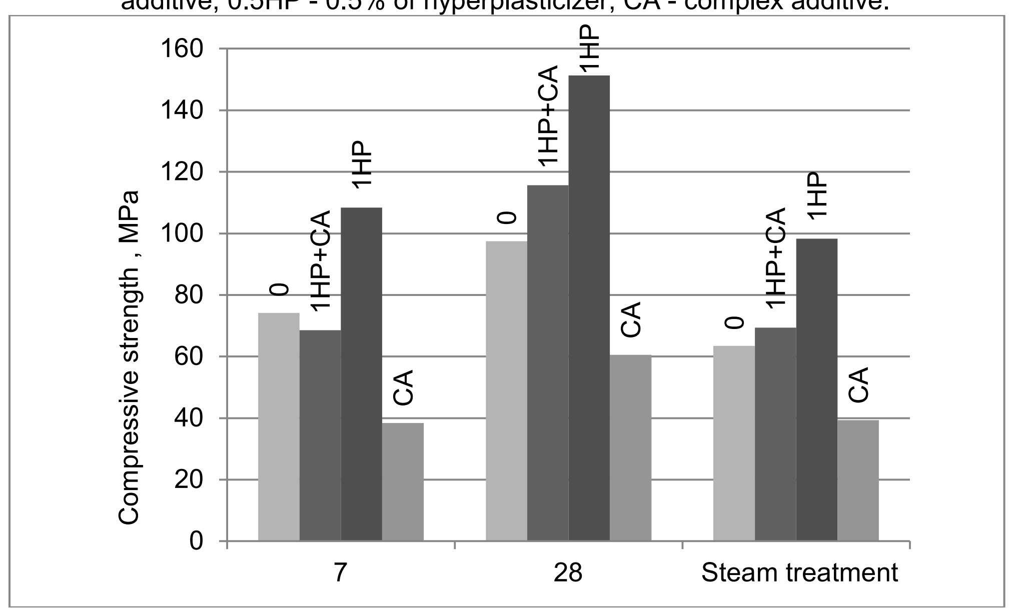


Fig. 5: The dependence of the compressive strength of blended Portland cement stone at the age of 28 days: 0 - control sample, 1HP+CA - 1% of hyperplasticizer and the complex additive, 1HP - 1% of hyperplasticizer, CA - complex additive.

From the figures 4-5 follows that the optimal dosage of hyperplasticizer Pantarhit 160 Plv is 0.5% by weight of binder. The obtained data confirmed the results of manufacturer laboratory studies. The strength of cement stone with complex additive and 0.5% of hyperplasticizer increased in 2 times at the age of 28 days curing in water, which is 1.21% of the strength the control ordinary Portland cement without additives.

4. Conclusions

The results allowed to establish the following:
1. Our studies allowed us to identify synergistic effect of metakaolin, fly ash and Tripoli.
2. Compared with the control sample without additives strength of the composite cement stone at the age of 7 days was 75-81% of the strength of cement without additives.
3. Optimal composition was adopted containing 8% of metakaolin, 14% of fly ash, 8% of Tripoli. The strength of the composite cement was at the age of 7 days - 50%, 28 days - 62% of the strength of cement without additives.
4. However, with the introduction 0.5% of hyperplasticizer Pantarhit 160 Plv the strength of cement stone at the age of 7 days was 96%, at the age of 28 days - 121% compared with Portland cement stone without additives.
5. The using of organo-mineral additive can save 20-25% of Portland cement and increase the strength of the composite cement by 15-20%.

References

[1] Ali Reza Bagheri, Zanganeh H., Mohamad Mehdi Moalemi. Mechanical and durability properties of ternary concretes containing silica fume and low reactivity blast furnace slag. Cement & Concrete Composites, 2012, 34, 663–670

[2] Morsy M.S., Al-Salloum Y.A., Abbas H., Alsayed S.H. Behavior of blended cement mortars containing nano-metakaolin at elevated temperatures. Construction and Building Materials, 2012, 35, 900–905

[3] Watcharapong Wongkeo, Pailyn Thongsanitgarn, Arnon Chaipanich. Compressive strength and drying shrinkage of fly ash-bottom ash-silica fume multi-blended cement mortars// Materials and Design. № 36, 2012. –P. 655–662

[4] Mateusz Radlinski, Jan Olek. Investigation into the synergistic effects in ternary cementitious systems containing portland cement, fly ash and silica fume// Cement & Concrete Composites. 2012. Vol.34.p.451 - 459

[5] Kirk Vance, Matthew Aguayo, Tandre Oey, Gaurav Sant, Narayanan Neithalath, Hydration and strength development in ternary portland cement blends containing limestone and fly ash or metakaolin// Cement & Concrete Composites. № 39, 2013. –P. 93–103.

[6] P.Chindaprasirt, S. Rukzon. Strength, porosity and corrosion resistance of ternary blend Portland cement, rice husk ash and fly ash mortar// Construction and Building Materials. № 22, 2008. –P. 1601–1606.

[7] M. Antoni, J. Rossen, F. Martirena, K. Scrivener. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone// Cement and Concrete Research. 2012. Vol.42. P. 1579–1589

[8] Vovk A.I.. Some features of the application hiperplasticizers // BCG. Construction Newspaper, 2008, 10

[9] Vovk A.I.. Some features of the application hiperplasticizers. Part 2 // Technology of concrete, 2007, 6

[10] Spiratos N., Page' M., Mailvaganam N.P. et al. Superplasticizers for Concrete. Fundamental, Technology and Practice. Marquis. 2006, 322 p.

[11] Curcio F., Deangelis B.A., Pagliolico S.. Metakaolin as pozzolanic micro filler for highperformance mortars. Cement and Concrete Research, 1998, 6, 803-809

[12] Brykov A.S., Panfilov A.S., Mokeev M.V.. Effect of the structure of metakaolin on its astringent properties under alkaline hydration. Journal of Applied Chemistry,2012, 5, 722-725

[13] Butte N.M. Technology of cement and other cementitious materials. Moscow: Stroyizdat, 1976

[14] Pustovgar A.P. Efficiency of activated diatomite in dry construction mixtures. Building materials, 2006, 10.

[15] Spiratos N., Page' M., Mailvaganam N.P. et al. Superplasticizers for Concrete. Fundamental, Technology and Practice. Marquis. 2006, 322 p.

[16] Kirsanova A.A., Kramar L.Y. Organomodifiers based on metakaolin for cement concrete. Building materials, 2013, 10.

[17] Kamalova Z.A., Rakhimov R.Z., Ermilova E.Y., Stoyanov O.V. Superplasticizers in the technology of composite concrete. Bulletin of Kazan University of Technology,2013, 8.

[18] Kamalova Z.A., Ermilova E.Y., Rakhimov R.Z., Stoyanov O.V. Composite cements based on binary mineral supplements and superplasticizer. Bulletin of Kazan University of Technology, 2014, 13.

Autors:

Post Graduate Student Ermilova Elizaveta Urievna lizabeta_91@list.ru
Kazan State University
of Architecture and Engineering
Zelenaya str. 1

420043 Kazan, Tatarstan Republic, Russia

Badanoiu A., Taran M., Voicu G.

Influence of thermally treated fine fraction resulted from the processing of concrete rubble on some properties of plaster

1. Introduction

Plasters are considered „greener” binders as compared with portland cement due to the relatively low amount of energy and temperatures required for their manufacture [1, 2]. Nevertheless, the uses of plasters in modern construction are limited to interior applications and wall coatings because of their high water solubility and relatively low compressive strength.

One possible way to improve the mechanical strength, as well as moisture stability of plaster, is to blend it with different supplementary cementitious materials (SCM). Magallanes-Rivera and co-workers [1] showed that low amounts (10-25%) of additions i.e. granulated blast furnace slag (GBFS) and pozzolanas (silica fume or fly ash), could increase (triplicate) the compressive strength of plain plaster. They also reported an improvement of water resistance of plaster, but also a certain decrease of initial strength of plaster when GBFS or pozzolanas are present in the system.

In this paper we report results regarding the influence of plaster’s substitution with thermally treated fine fraction (TTFF) on some of its properties. TTFF is the fine fraction (below 0.2 mm) which results in the thermal and mechanical treatment of concrete rubble; this treatment is applied for the purposed to improve concrete rubble properties in order to use it as recycled aggregate in concrete manufacture.

TTFF contains a high amount of dehydrated cement paste (DCP) along with fine aggregate (sand). Depending on the thermal treatment temperature, DCP has a very complex composition consisting mainly in partially dehydrated products along with residual hydration products and unhydrated cement [3, 4]. Previous results [3] showed that if TTFF is used as supplementary cementitious material (10-25%) for portland cement preparation, is possible to achieve, after 28 days of hardening, compressive strengths values comparable with the one developed by plain portland cement.

In this respect, the present study aims to assess the possibility to improve water stability of commercial plaster (based on a hemihydrate), by it’s substitution with different amounts (10 to 20%) of TTFF. For comparison, mixtures of plaster with addition (10 and 20%) of concrete rubble (fraction below 0,2mm) were also studied.

2. Materials and methods

The materials used in this study were:

- commercial plaster based on α–hemihydrate;
- concrete rubble (NT) – fine fraction (below 0.2 mm). The mineralogical components detected by X ray diffraction (XRD) in NT are: quartz (PDF 083-2465), calcite (PDF 083-0577) and small amounts of ettringite (AFt) - $Ca_6(Al(OH)_6)_2(SO_4)_3(H_2O)_{26}$ (PDF 072-0646) and afwillite - $Ca_3Si_2O_6(OH)_2(H_2O)_2$ (PDF 073-2105) [3];
- thermally treated fine fraction (TTFF) was obtained by the thermal treatment of concrete rubble (NT) at 700°C for 60 minutes followed by rapid cooling, grinding for 5 minutes and sieving [3]. The main components assessed by XRD are: quartz (PDF 083-2465), calcite (PDF 083-0577) and calcium silicates ($Ca_3Si_3O_9$ – PDF 074-0874,

Ca_2SiO_4 – PDF 083-0464), most probably resulted by the dehydration of calcium silicate hydrates and afwillite.

NT was used to substitute 10% and 20% and TTFF 10%, 15% and 20%, of plaster in binders' formulations. For these binders and plaster (as reference) were assessed the following properties:

- water for normal consistency (Wcn) and setting time were assessed on pastes prepared and tested according to Romanian standard STAS 10275/1-82;
- compressive strengths were assessed on paste specimens (15×15×60 mm) prepared with the amount of water for normal consistency previously determined for each binder formulation; the paste specimens were kept in air (20$\pm$2^{o}C) in the mold the first 2 hours and after demolding, in air up to 1 day; some of the specimens were cured in air and others were immersed in water and kept up to 90 days; for the assessment of compressive strength (Cs) at least four specimens were tested in each experiment, using a hydraulic press TONITECH; the specimens cured in water were kept for 1 h in air (20$\pm$2°C) before this test;
- the microstructure of paste specimens, cured in air or immersed in water, was assessed by Scanning Electron Microscopy (SEM), on specimens coated with Ag layer using a HITACHI S2600N microscope.

3. Results and discussions

The values of water for normal consistency are presented in fig.1. As it can be seen the substitution of plaster with different amounts of TTFF or NT does not substantially modify this property.

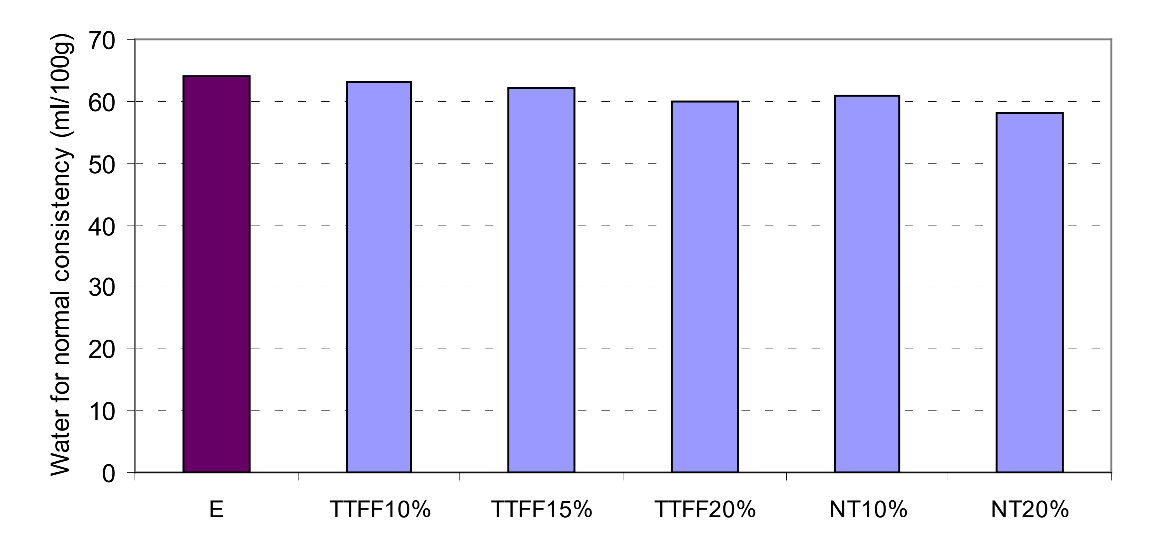


Fig. 1. Water for normal consistency for plaster (E) and plaster with different amounts of TTFF

The substitution of plaster with 10% and 20% of TTFF determines an increase of both initial and final setting times as compared with reference (E) – fig.2. The influence of NT on setting time is less important. Nevertheless, the value of final setting time for the plasters with TTFF and NT additions is around 20 minutes which is still an acceptable value.

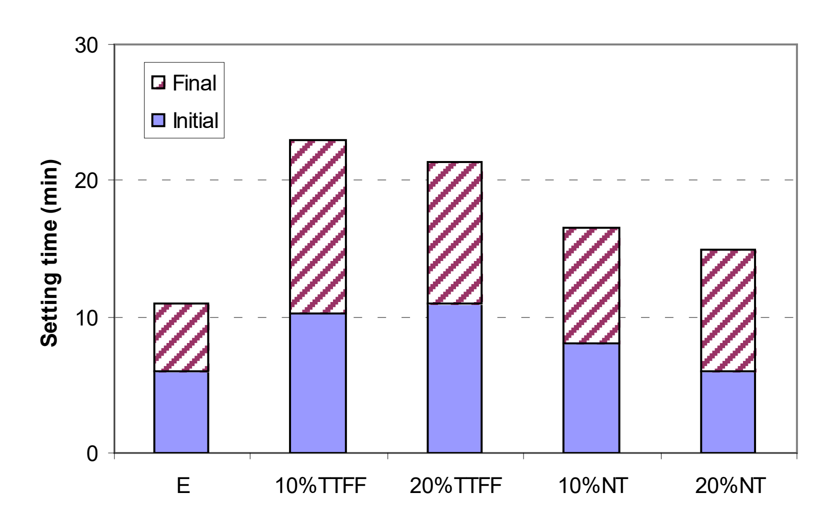


Fig. 2. Setting time of for plaster (E) and plaster with different amounts of TTFF and NT

The visual aspect of paste specimens cured in air or immersed in water up to 90 days is presented in table 1.

Table 1. Visual aspect of plaster specimens cured for 90 days in air of immersed in water

	1 day in air	90 days in air	1 day air+ 89 days water
E			
TTFF 20%			
NT 20%			

As it can be seen, even after 89 days of curing in water the plaster specimens preserve their shape; nevertheless, the curing in water exerts an important effect on the compressive strengths values (fig. 3).

The curing in air of studied plasters determines an important increase of compressive strengths in the first 7 days – fig. 3. The substitution of plaster with different amounts of TTFF determines a small decrease (below 20%) of the compressive strength values especially at early ages (1 or 7 days) - fig.3a. The

compressive strength recorded after 1 day for the plasters with NT additions are higher as compared with those with a similar amount of TTFF (fig.3b).

The curing in water exerts, as expected, an important decrease of compressive strength values assessed on the studied plaster binders; nevertheless this decrease is smaller for the plasters with TTFF additions as compared with reference (E) and even those with NT. A possible explanation of the higher values obtained for the plasters with TTFF, when cured in water up to 90 days, can be due to the presence, in this material, of calcium silicates which by hydration could contribute to the strength increase.

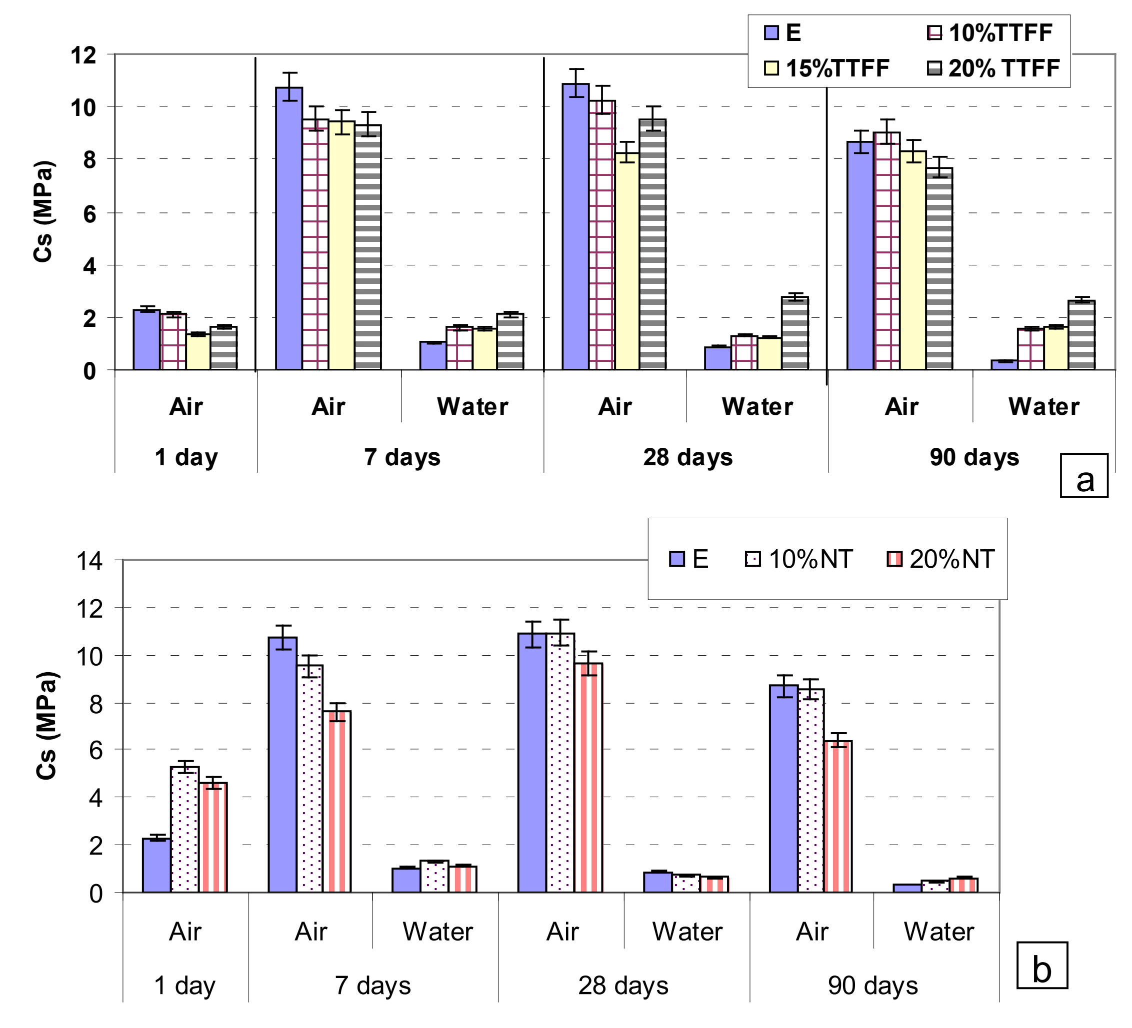


Fig. 3. Compressive strength values assessed on paste specimens cured in air or immersed in water up to 90 days: a) plaster with different amounts of TTFF; b) plaster with amounts of NT

The microstructure of plasters cured in air or water was assessed by SEM (figs. 4, 5 and 6).

In the SEM image of plaster E cured in air (figs. 4a and 4b) can be assessed needle like crystals specific for gypsum ($CaSO_4.2H_2O$) resulted in the hydration reaction of hemymidrate ($CaSO_4.0.5H_2O$). The interconnection of these crystals forms a matrix which is responsible, in a first stage, for the compressive strength of this material [5, 6].

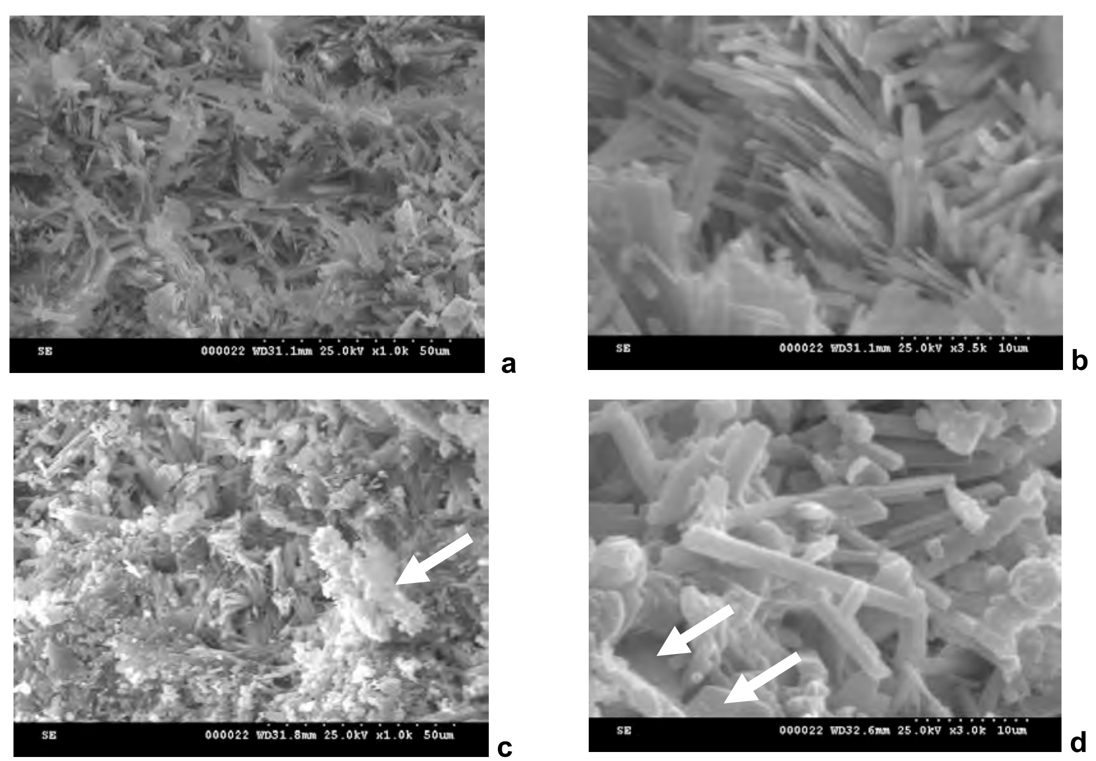


Fig. 4. SEM micrographs of plaster (E) cured up to 7 days in air (a, b) or water (c, d)

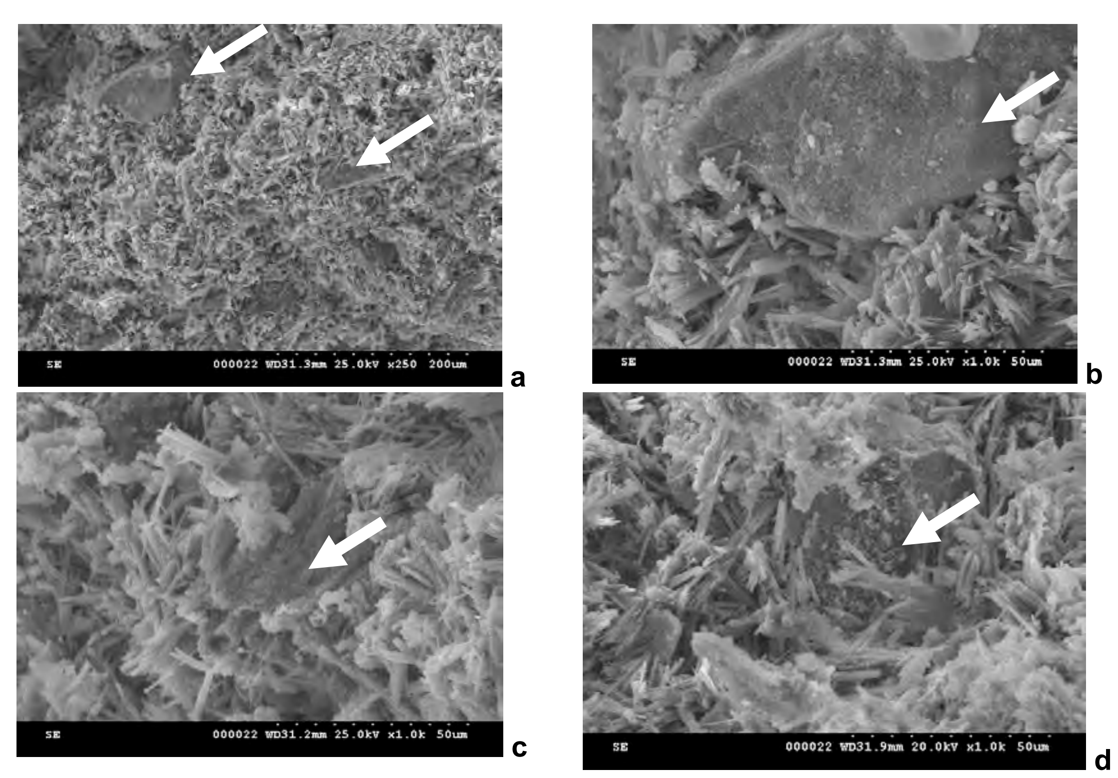


Fig. 5. SEM micrographs of plaster with 20%TTFF cured up to 7 days in air (a, b) or water (c, d).

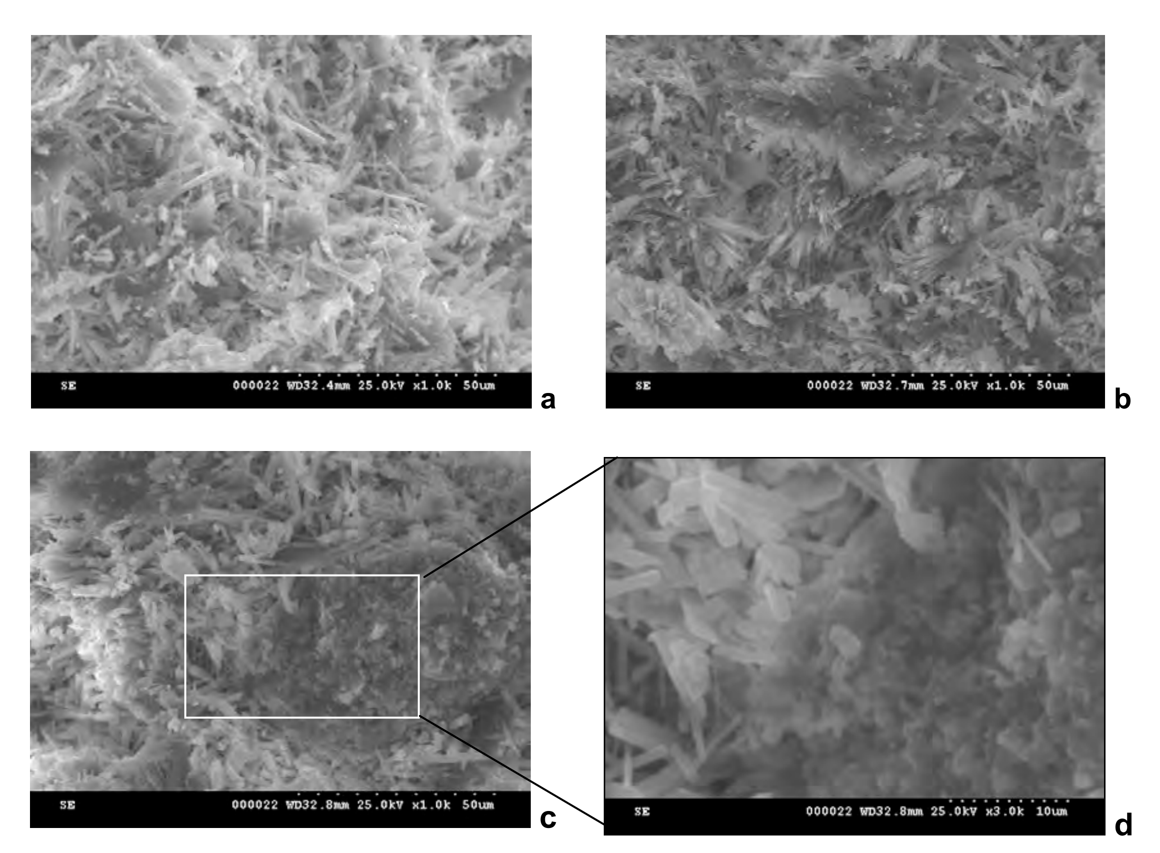


Fig.6. SEM micrographs of plaster with 20% NT cured up to 7 days in air (a) or water (b, c, d)

When the specimens are kept immersed in water one can assess on the SEM images (figs. 4c and 4d) a new phase (see arrows); it's aspect suggests a less crystalline structure and we assume that it is formed by partial dissolution of needle like gypsum crystals.

The substitution of plaster with 20% TTFF modify the microstructure of the specimens i.e. big prismatic grains with sharp edges (see arrows) are partially embeded in a matrix formed from needle like gypsum crystals (fig. 5a and 5b).

When the specimens are kept immersed in water the amount of gypsum crystals decrease and an amorphous/gel-like phase is present (figs.5c and 5d). It is interesting to note that this gel-like phase is detected in a higher quantity on the surface of TTFF grains (see arrow in fig. 5d). A possible explanation for the presence of this phase can be the formation of calcium silicates hydrates by the hydration of calcium silicates present in TTFF. The presence of these hydrates could explain the higher compressive strength values achieved for these compositions when cured in water, opposite to those obtained for plain plaster (E).

For the plaster with NT additions (fig. 6) one can also assess a certain “agglomeration” of gypsum needle like crystals (most probably due to their partial dissolution) and also the presence of an amorphous/gel-like phase connected with the presence of calcium silicates hydrates.

4. Conclusions

The main conclusions of this study are:

The substitution of plaster with small amounts (10-20%) of thermally treated fine fraction (TTFF) improves the compressive strength of plasters cured in water up to 90 days, as compared with plain plaster.

The use of TTFF (fraction which is generally discarded – not used as recycled aggregate in new concretes manufacture) as addition to plaster is also benefic from ecological point of view.

References

[1] Magallanes-Rivera, R.X., Juarez-Alvarado, C.A., Valdez, P., Mendoza-Rangel, J.M.: *Modified gypsum compounds: An ecological–economical choice to improve traditional plasters*, Construction and Building Materials 37 (2012), 591–596

[2] Fischer, H.B., Nowak, S., Hartmann, M., Riechert, C.: *About The Reactivity Of Calcium Sulphate Binders,* U.P.B. Sci Bull, Series B 74 (2012), 3-24

[3] Badanoiu, A., Mustatea, F., Voicu, G.: *Influence of Fine Fraction of Thermally Treated Concrete Waste on the Hydration and Hardening Processes of Portland Cement*, Rev Chim 64 (2013), 1015-1020

[4] Shui, Z., Xuan, D., Chen, W., Yu, R., Zhang, R.: *Cementitious characteristics of hydrated cement paste subjected to various dehydration temperatures*, Constr Build Mater 23 (2009), 531-537

[5]. Lewry, A.J., WIlliamson, J.: *The setting of gypsum plaster. Part II The development of microstructure and strength*, J Mater Sci 29 (1994), 5524-5528

[6] Gartner, E. M.: *Cohesion and expansion in polycrystalline solids formed by hydration reactions -The case of gypsum plasters*, Cem Concr Res 39 (2009), 289–295

Autors:

Prof. Dr.Ing.Alina BADANOIU alina.badanoiu@upb.ro
Prof. Dr.Ing.Georgeta VOICU georgeta.voicu@upb.ro

University Politehnica of Bucharest
Str.Gh. Polizu No.1-7
Bucharest ROMANIA

Pritzel, C.; Funk, A.; Trettin, R.

Bildung von Anhydrit und totgebranntem Gips

1. Einleitung

Die Entwässerung von Calciumsulfat-Dihydrat führt über Halbhydrat zu Anhydrit. Bei höheren Temperaturen kommt es zu Phasenumwandlungen im Anhydrit. So bildet sich aus Anhydrit III zunächst bei ca. 400°C Anhydrit II und dann bei ca. 1180 °C Anhydrit I. Ein weiteres Phänomen ist die Bildung von unlöslichem Anhydrit. Bei diesem Vorgang sinkt die Löslichkeit des Anhydrits erheblich, allerdings tritt dieser Vorgang erst ab ca. 600°C ein. Dies legt die Vermutung nahe, dass es keinen strukturellen Zusammenhang mit der Anhydritumwandlung gibt. Aus diesem Grunde wurden die Vorgänge, die beim Erhitzen von Dihydrat ablaufen, näher untersucht.
In einem ersten Schritt wurde der Phasenbestand durch die Röntgenpulverdiffraktometrie bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Hierbei konnten die einzelnen Phasenumwandlungen nachgewiesen werden. Außerdem zeigte sich, dass die Peaks von Anhydrit ab ca. 600°C eine geringere Halbwertsbreite aufweisen. Dieser Effekt steigt mit zunehmender Temperatur, welches offensichtlich mit dem Wachstum der Kristalle zusammenhängt.
Um diesen Vorgang näher zu betrachten wurden Proben mit Hilfe der Dilatometrie und der Simultanen Thermischen Analyse (STA) untersucht. Mit der STA konnte die Entwässerung verfolgt werden und die mit der XRD beobachteten Phasenumwandlungen bestätigt werden. Die Dilatometrie zeigte bemerkenswerter Weise eine sehr große Schrumpfung ab ca. 600°C. Diese Temperatur korrespondiert mit der Bildung von unlöslichem Anhydrit und der Vorgang deutet auf eine Sinterung hin.
Um zu prüfen, ob ein Sintervorgang der Grund für diese Volumenschwindung ist, wurden Proben, die bei verschiedenen Temperaturen getempert wurden, mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie betrachtet. Die Sinterung konnte damit bestätigt werden.
Die Oberfläche der Proben wird bei diesem Vorgang sehr viel kleiner, was mit Hilfe der Gasadsorption nachgewiesen wurde.
Um den Zusammenhang der Sinterung mit der Bildung von unlöslichem Anhydrit zu beweisen, wurde die Löslichkeit von Anhydrit, der bei 400°C aus Dihydrat entstanden ist, mit der Löslichkeit der Proben, die bei 600°C und 800°C hergestellt wurden, und diese mit der Löslichkeit des natürlichen Anhydrits verglichen. Es zeigte sich, dass ab 600°C die Löslichkeit deutlich sinkt, bei 400°C nach wie vor eine hohe Löslichkeit vorliegt. Die Löslichkeit bei 600°C entspricht der von natürlichem Anhydrit.
Somit konnte gezeigt werden, dass unlöslicher Anhydrit durch Sinterung bei ca. 600°C entsteht.

2. Experimentelles und Ergebnisse

Um die Phasenumwandlungen im System Calciumsulfat / Wasser besser zu verstehen, wurden zunächst temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktometriemessungen durchgeführt. Hier konnte neben der Entwässerung des Dihydrates über Halbhydrat zum Anhydrit III (AIII) auch die Phasenumwandlung zum Anhydrit II (AII) beobachtet werden. Die Umwandlung zum Anhydrit I und die Zersetzung des Gipses wurden nicht betrachtet (vergl. Abb.1). Bemerkenswert ist hier die Tatsache, dass die Anhydritpeaks mit steigender Temperatur eine kleinere Halbwertsbreite aufweisen. Dies ist ein Hin-

weis auf größere, weniger gestörte Kristalle. Dieses Phänomen wurde im Folgenden mit verschiedenen weiteren Methoden untersucht.

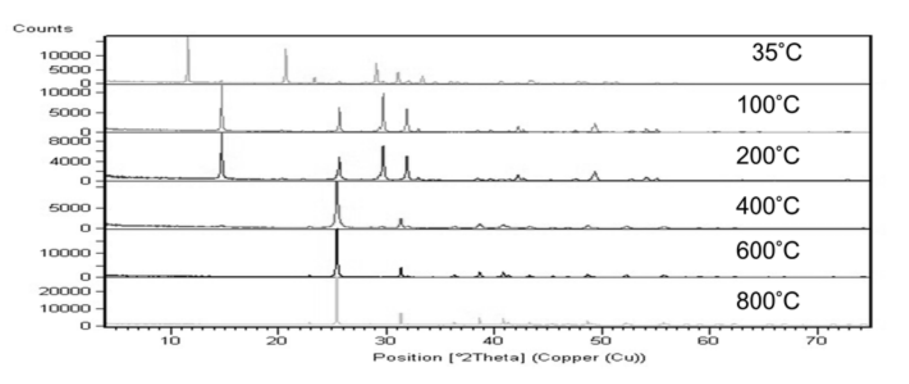


Abb.1: Temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktometrie

Anschließend wurde mit Hilfe verschiedener thermoanalytischer Messungen das beschriebene Phänomen näher untersucht. Zunächst wurden als Ausgangsstoffe DH-Proben durch Hydratation von Halbhydrat hergestellten. Diese wurden dann bei verschiedenen Temperaturen gebrannt. Die morphologischen Veränderungen wurden mittels der Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Als Beispiel wurde ein Dentalgips ausgewählt. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 2 bis 5 zu sehen.

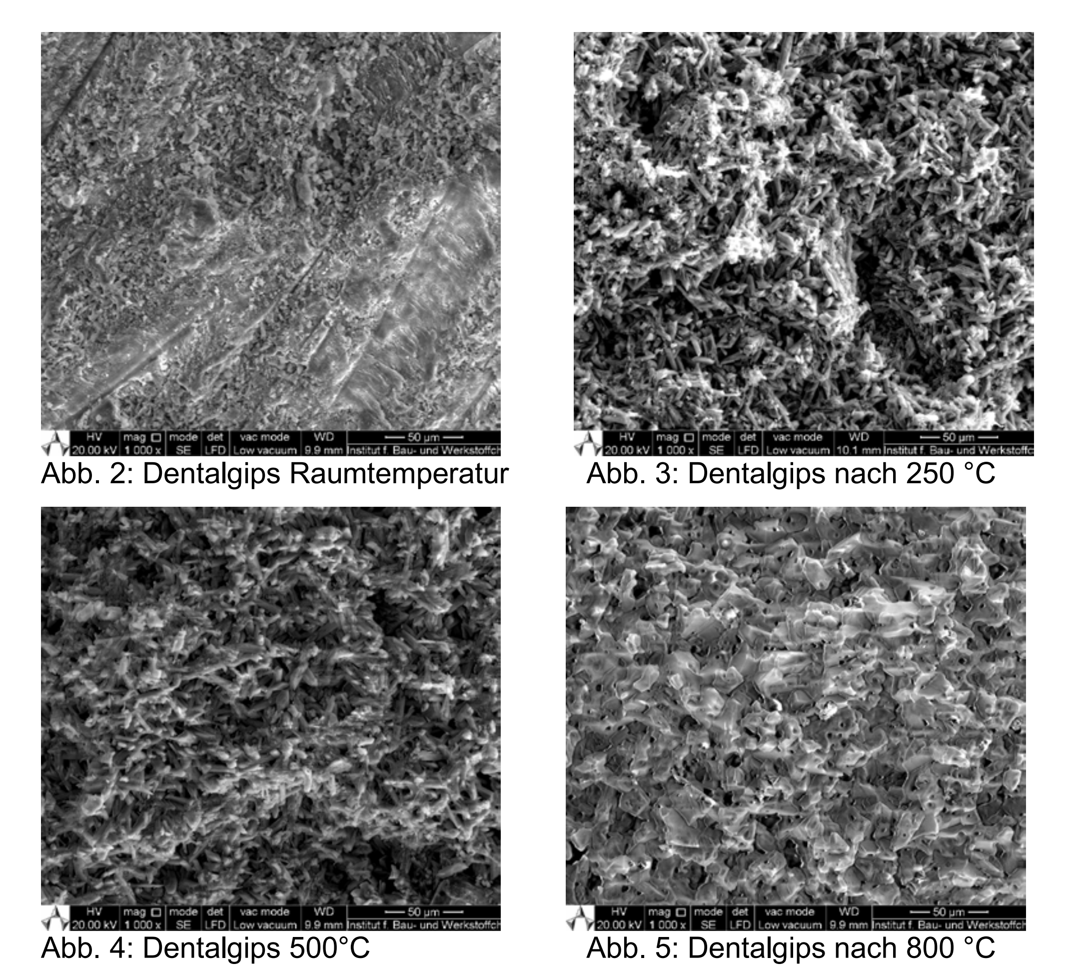


Abb. 2: Dentalgips Raumtemperatur

Abb. 3: Dentalgips nach 250 °C

Abb. 4: Dentalgips 500°C

Abb. 5: Dentalgips nach 800 °C

Die Abbildungen zeigen eine Sinterung der Proben oberhalb von 500°C. Um genauer zu bestimmen, wann dieser Vorgang einsetzt, wurde die Probe zusätzlich mit Hilfe der Dilatometrie untersucht. Hierzu wurden Proben mit rundem Querschnitt von ca. 15 mm Länge hergestellt und die thermische Dehnung bis ca. 900°C betrachtet. Außerdem wurden Proben eines Gipskristalls in Abhängigkeit von der kristallographischen Richtung gemessen. Ergänzend wurde eine STA einer Probe des Gipskristalls analysiert. Ergebnisse folgen in Abbildung 6. Mit Hilfe der Dilatometrie, konnte gezeigt werden, dass die Sinterung bei ca. 600°C einsetzt und stark von der kristallographischen Richtung abhängt. In der Dentalgipsprobe und entlang zweier Kristallachsen konnte ein gesamter Volumenschwund von ca. 160 mm/m festgestellt werden, wobei rund 130 mm/m auf die Sinterung entfallen. Die Sinterung in Gipssteinproben hängt allerdings wesentlich von der Kristallmorphologie der einzelnen Gipskristalle ab und fällt bei Proben aus größeren Kristallen mit mehr Verzweigungen geringer aus. Eine weitere Dilatometriestufe kann der Umwandlung von AIII zu AII zugeordnet werden. Außerdem kann eine kleine Stufe bei der Entwässerung der Dihydrates beobachtet werden. Diese Stufe ist besonders bemerkenswert, weil eine Änderung der thermischen Dehnung erst nach einer Wasserabgabe von ca. sechs Prozentpunkten eintritt (Abb. 7).

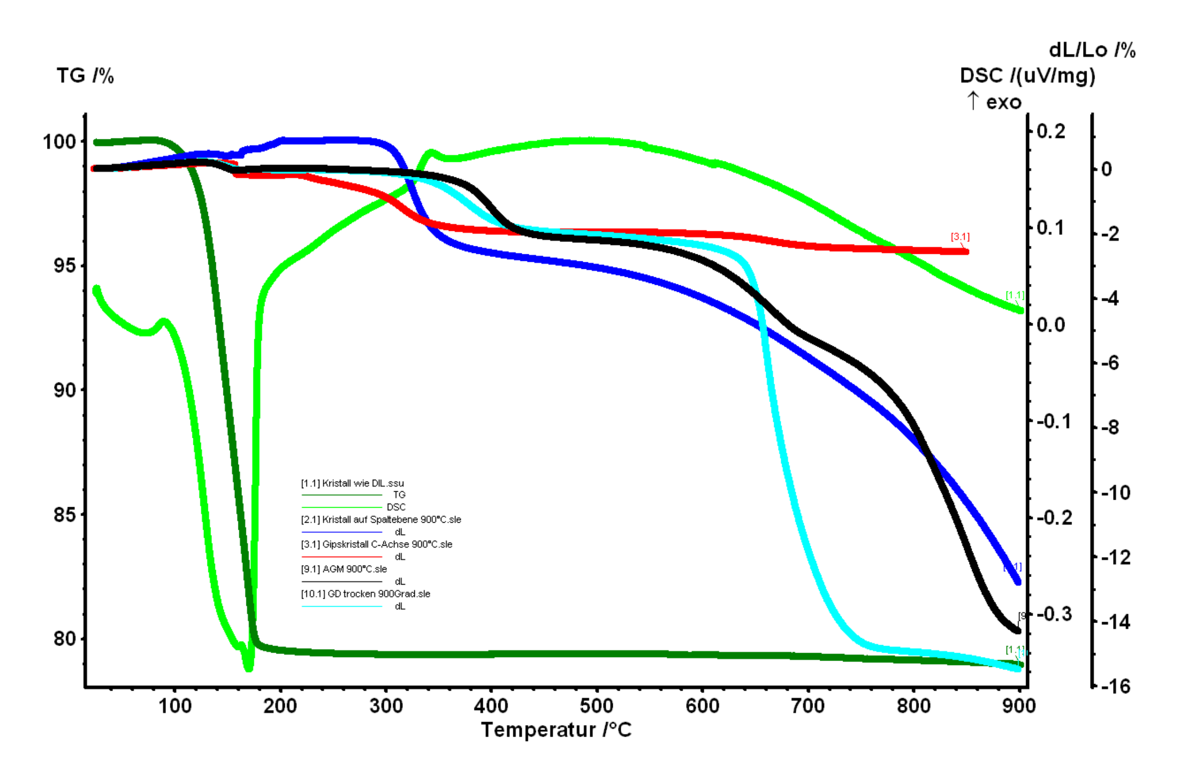


Abb. 6: Thermische Analyse und Dilatometrie von Dentalgips (GD) und Gipskristall

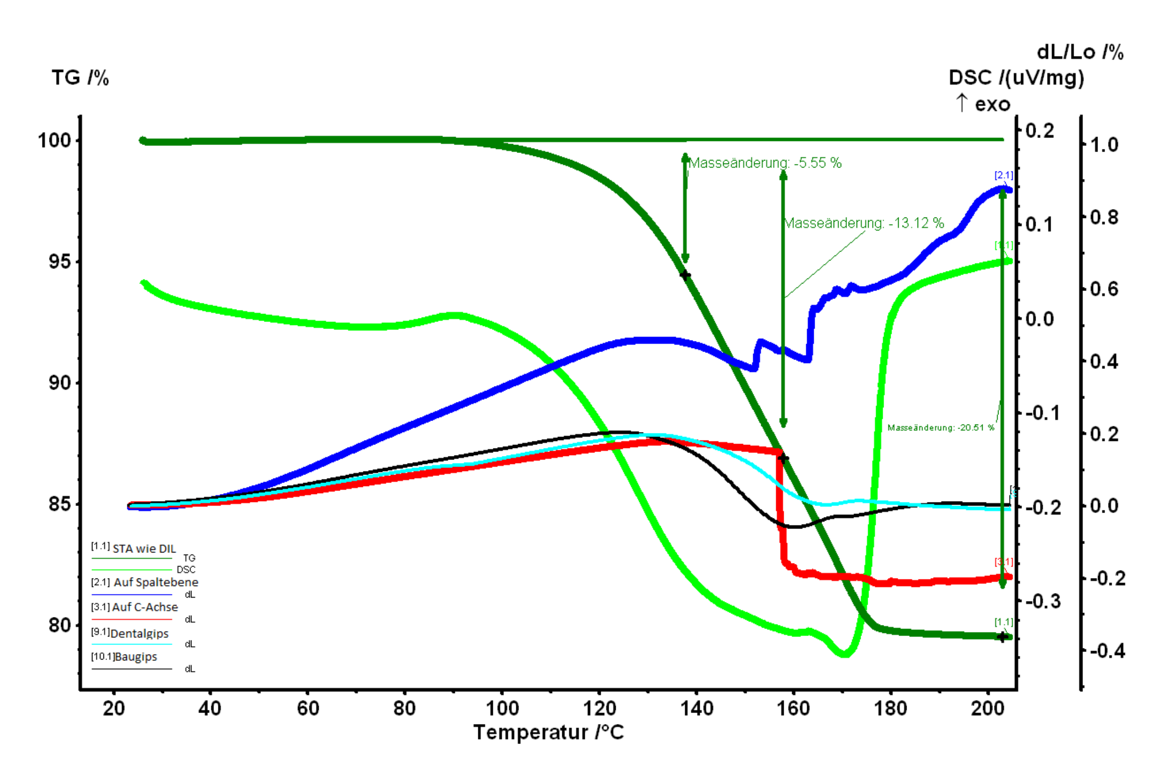


Abb. 7: Thermische Analyse und Dilatometrie von Dentalgips (GD) und Gipskristall bis 200°C

Aus diesen Untersuchungen ergeben sich zwei weitere Fragestellungen. Zum einen ist interessant, wie sich die Sinterung auf die Löslichkeit auswirkt, zum anderen wie die Wasserabgabe ohne Änderung der thermischen Dehnung abläuft, da dies voraussetzt, dass das Kristallgitter weitgehend stabil bleibt.

Um der ersten Frage nachzugehen, wurde eine Probe der bei verschiedenen Temperaturen gebrannten Gipse in Wasser gegeben und mit Hilfe der Ionenchromatorgraphie die gelöste Calcium- und Sulfat-Menge nach verschiedenen Zeiten bestimmt. Zum Vergleich wurde natürlicher Anhydrit herangezogen. Es zeigt sich, dass die Löslichkeit vor der Sinterstufe deutlich höher ist als danach, die Phasenumwandlung zu AII hat nur einen geringen Einfluss auf die Löslichkeit (Abb. 8).

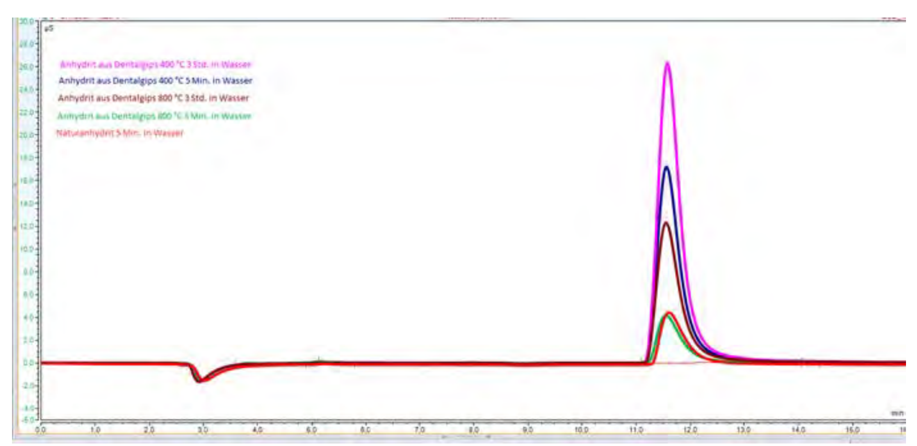


Abb. 8: Löslichkeit nach verschiedenen Zeiten in Wasser und unterschiedlichen Brenntemperaturen

Um den Vorgang der Wasserabgabe besser verstehen zu können, wurde die Wasserabgabe aus einem Gipskristall simuliert. Hierzu wurde eine Simulationszelle von 2x1x2 Elementarzellen verwendet, die mittels periodischer Randbedingungen in allen drei Dimensionen kristalline Eigenschaften erhielt. Mittels Dichtefunktionaltheorie wurden die Strukturen berechnet, wozu das Programm CP2K [6] verwendet wurde. Als Dichtefunktional hat sich revPBE [7,8] bewährt. In dieser Zelle befinden sich insgesamt 32 Wassermoleküle. Nach einer uneingeschränkten Optimierung von Geometrie und Zellparametern wurden sukzessive bis zu acht Wassermoleküle entfernt. Hierbei wurde darauf geachtet, dass nach der Entfernung des ersten Wassermoleküls stets der größtmögliche Abstand zwischen den Lücken, welche durch die Entfernung von Wasser entstanden, bestand. Jede der so erzeugten Strukturen wurde in Bezug auf atomare Geometrie und Zellparameter optimiert. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 9 und 13 dargestellt.

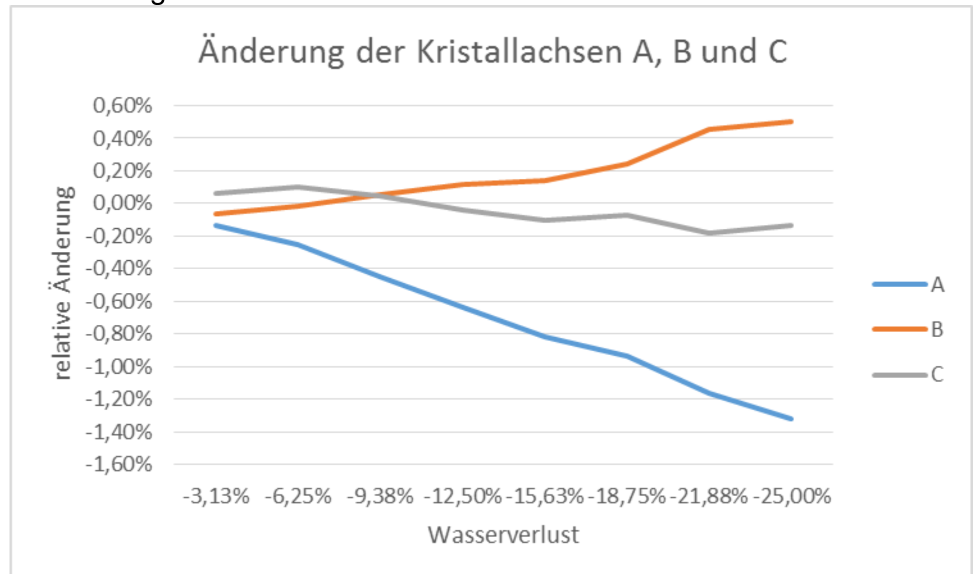


Abb. 9: Änderung der kristallographischen Achsen in a-, b- und c-Richtung eines idealen Gipskristalls bei Entwässerung relativ zu Dihydrat

Wie man deutlich erkennen kann, wird die c-Achse am wenigsten durch die Entwässerung beeinflusst, während die b-Achse verlängert wird und insbesondere die a-Achse verkürzt wird. Bedenkt man die Kristallstruktur von Dihydrat, so werden diese Effekte leicht verständlich. Die Schichtstruktur verläuft in b-Richtung, wobei Schichten von Wassermolekülen durch Wasserstoffbrücken die Sulfatschichten zusammenhalten. Bei der Entfernung von Wassermolekülen werden die bindenden Kräfte zwischen den Schichten reduziert, so dass eine Aufweitung resultiert. Gleichzeitig ist die Struktur in a-Richtung vor allem durch ionische Kräfte zwischen Calcium- und Sulfationen und den Platzbedarf der Wassermoleküle innerhalb der Schicht bestimmt. Sobald Wassermoleküle entfernt werden, führt dies zu einer Reduktion des Platzbedarfs bei gleichzeitiger ionischer Anziehung, so dass diese Dimension kontrahiert. In c-Richtung existieren sowohl Wasserstoffbrückennetzwerke als auch ionische Netzwerke, so dass sich diese gegenläufigen Effekte weitestgehend aufheben. Zur Veranschaulichung ist in den Abbildungen 10-12 eine 2x1x2 Superzelle von Gips aus unterschiedlichen Blickrichtungen (entlang a-, b- und c-Achse) dargestellt. Die Elementarzelle ist jeweils eingezeichnet.

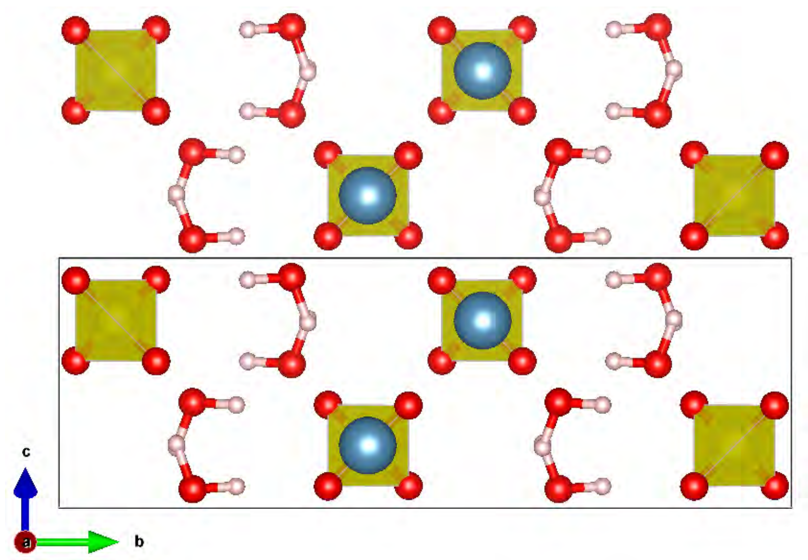


Abb. 10: Blick auf die Struktur von Gips entlang der a-Achse. Die Elementarzelle ist schwarz eingezeichnet. (Ca: blau, O: rot, H: weiß, S: Zentralatom im gelben Tetraeder)

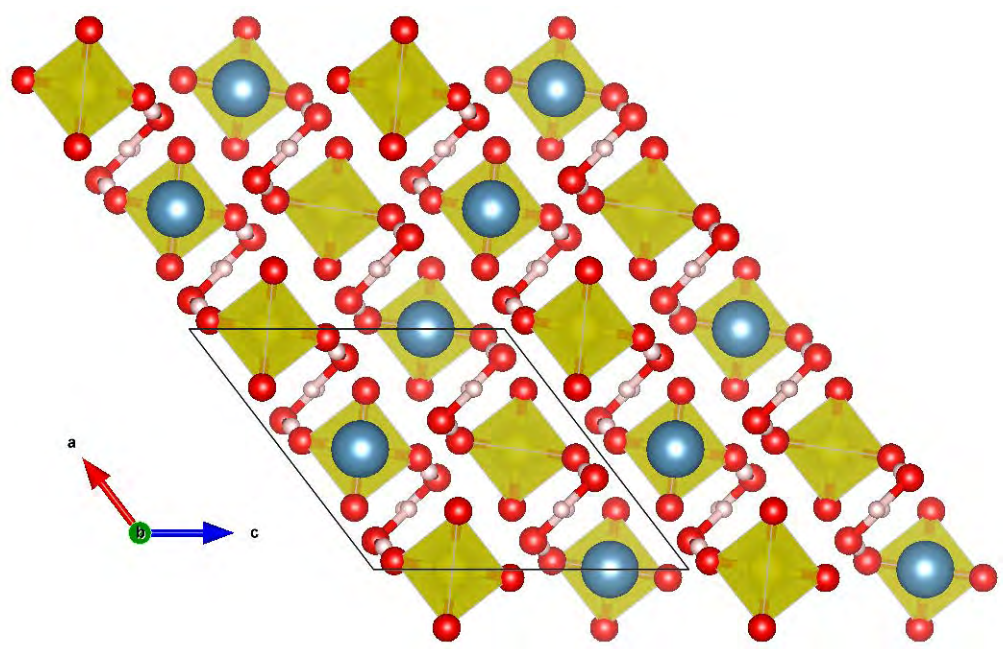


Abb. 11: Blick auf die Struktur von Gips entlang der b-Achse. Die Elementarzelle ist schwarz eingezeichnet. (Ca: blau, O: rot, H: weiß, S: Zentralatom im gelben Tetraeder)

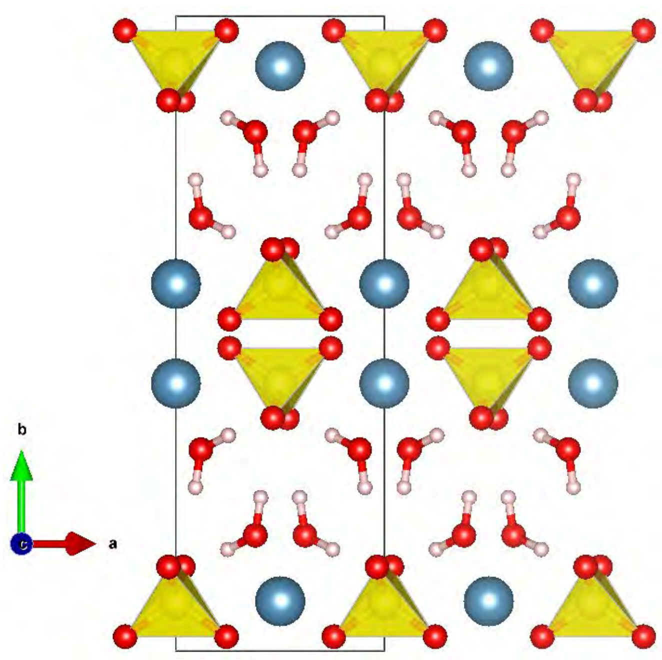


Abb. 12: Blick auf die Struktur von Gips entlang der c-Achse. Die Elementarzelle ist schwarz eingezeichnet. (Ca: blau, O: rot, H: weiß, S: Zentralatom im gelben Tetraeder)

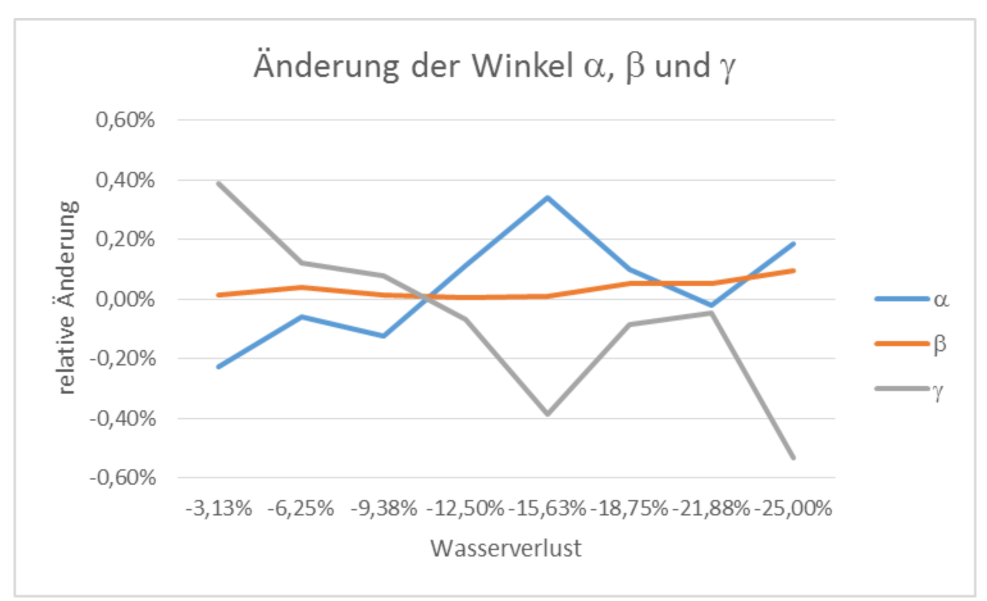


Abb. 13: Änderung der kristallographischen Winkel eines idealen Gipskristalls bei Entwässerung relativ zu Dihydrat

Die Änderungen der Winkel sind schwieriger zu verstehen. Bemerkenswert sind hier vor allem die Sprünge in den Winkeln α und γ bei 15,63% und 25% Wasserverlust. Hier können sich Ansammlungen von Wasserclustern in den Schichten gebildet haben, so dass eine geringe Scherwirkung in der Schichtebene auftritt. Durch die Wiederholung der Simulationen mit Entfernung anderer Wassermoleküle kann diese Hypothese bestätigt werden, jedoch wurde aufgrund des hohen Rechenzeitbedarfs der Dichtefunktionaltheorie darauf verzichtet. Die Tatsache, dass sich der Winkel β, der ja in der Schichtebene liegt, kaum ändert, stützt diese Hypothese allerdings.

3. Diskussion und Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass es beim Erhitzen von Gipsstein zu einer deutlichen Sinterung des Materials oberhalb von 600°C kommt. Dies ist besonders beim Einsatz des Materials als Schmuckabformmasse von Bedeutung. Diese Sinterung und die damit verbundene Verringerung der Oberfläche wirken sich nachteilig auf die Löslichkeit des Anhydrits aus.
Bemerkenswerter Weise kommt es erst nach einer Wasserabgabe von mehr als sechs Prozentpunkten zu einer Änderung der thermischen Dehnung des Calciumsulfathydrates. Dies lässt eine Teilentwässerung ohne ein Zusammenbrechen des Kristallgitters vermuten.
Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass entlang der C-Achse des Kristalls eine sehr viel geringere Volumenänderung auftritt als entlang der übrigen Achsen. Dies kann anhand der durch die Entwässerung gebildeten Strukturen verstanden werden und ist einem gesonderten Beitrag näher beschrieben.

Literatur

[1] Roland Benedix; Bauchemie; Einführung in die Chemie für Bauingenieure und Architek ten; 4. Auflage; Verlag Vieweg + Teubner; Wiesbaden; 2008

[2] W. Abriel; Calcium Sulfat Subhydrat, $CaSO_4*0,8H_2O$; Acta. Cryst. C39; 1983

[3] Kai Horst Haßdenteufel; Calciumsilikathydrate, Calciumsulfathydrate: Kristallstrukturen und Eigenschaften; Diplomarbeit; Siegen (2002)

[4] H. E. Schwiete, A. N. Knauf; Gips, alte und neue Erkenntnisse in der Herstellung und Anwendung der Gipse

[5] Mineralien Magazin; Heft 9 September 1981; Kosmos-Verlag; Stuttgart 1981

[6] J. VandeVondele, M. Krack, MM. Fawzi, M. Parrinello, T. Chassaing, J. Hutter; Quickstep: Fast and accurate density functional calculations using a mixed Gaussian and plane waves approach; Comp. Phys. Comm. 167; 2004

[7] Y. Zhang, W. Yang; Comment on „Generalized gradient approximation made simple“; Phys. Rev. Lett. 80; 1998

[8] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof; Generalized gradient approximation made simple; Phys. Rev. Lett. 77; 1996

Ansprechpartner:

Dr. rer. nat. Christian Pritzel
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11
57076 Siegen
pritzel@chemie.uni-siegen.de

Dr. rer. nat. Andreas Funk
Universität Kassel
Mönchebergstr.7
34125 Kassel
andreas.funk@uni-kassel.de

Prof. Dr. Reinhard Trettin
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11
57076 Siegen
trettin@chemie.uni-siegen.de

Pritzel, C.; Trettin, R.

Beitrag zur Entstehung von Fasergips und Gipslocken

1. Einleitung

Der Einsatz von Fasern gewinnt in der Industrie immer mehr an Bedeutung insbesondere zur Festigkeitserhöhung technischer Baustoffe. Gips wird z.B. in Form von Whiskern (langen Kristallnadeln) in Kunststoffen zur Verstärkung eingesetzt. Daher ist es von besonderem Interesse verschiedene Möglichkeiten zur Bildung solcher Fasern zu untersuchen. In der Natur kommt Gips in verschiedenen Formen vor. Unter Anderem kommt es zu Bildung von Fasergips und Gipslocken. Diese beiden Erscheinungsformen sehen sich zwar optisch sehr ähnlich, haben aber einen deutlich unterschiedlichen Aufbau und eine unterschiedliche Entstehungsgeschichte. Um dies näher zu Untersuchen und dabei verschiedene Theorien aus der Literatur zu prüfen wurden zunächst beide Formen rasterelektronenmikroskopisch betrachtet. Währen es sich bei Fasergips um einzelne Fasern handelt, bestehen die Gipslocken aus kleinen Kristalliten. Die Theorie besagt, dass die Gipslocken dann entstehen können, wenn sulfathaltiges Wasser durch ein Loch im Gestein austritt und so schubweise kristallisiert. Diese Annahme konnte durch die REM-Aufnahmen gestützt werden. Außerdem finden sich an Gipslocken auf Grundgestein Anzeichen der nötigen Kanäle in dem Grundgestein.
Für die Entstehung von Fasergips werden zwei Mechanismen diskutiert. Der Erste besagt, dass durch bestimmte Zusätze der Gips zu einem faserartigen Wachstum angeregt wird, ähnlich der Erzeugung von Whiskern in der Industrie. Die zweite Theorie besagt, dass Gipskristalle beim Erhitzten, entlang der C-Achse, faserartige Strukturen bilden die bei einer Wasseraufnahme Fasergips bilden. Diese Bildung von faserartigen Strukturen konnte durch eigene Laboruntersuchungen nachgewiesen werden. Gelegentlich treten jedoch Marienglaseinschlüsse in Fasergips auf, welche mit dieser Theorie nicht direkt erklärt werden können. Der Autor vermutet, dass zunächst Luftblasen in dem Ausgangsgipskristall vorlagen und die Wasseraufnahme aus eine sulfathaltigen Lösung erfolgte. Aus dieser Lösung wurde dann erneut Gips ausgeschieden. Das Marienglas ist demnach durch sekundäre Kristallisation entstanden.

2. Experimentelles und Ergebnisse

Gips kommt in der Natur in verschiedenen Formen vor. Es können einzelne nadelartige Kristalle vorliegen, wie sie z.B. in Naica Mexiko oder in China vorkommen (Abb. 1).



Abb. 1: Natürliche Gipskristalle

Darüber hinaus finden sich Fasergipsvorkommen und Gipslocken die sich auf den ersten Blick sehr ähnlich sehen (Abb. 2 bis 4).



Abb. 2: Fasergips und Gipslocke

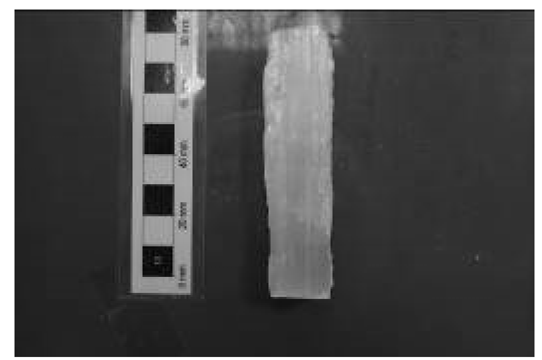


Abb. 3: Fasergips



Abb. 4: Gipslocke mit Grundgestein

Nach Mikroskopischer Betrachtung werden jedoch erste Unterschiede deutlich, während Fasergips aus einzelnen deutlich erkennbaren Fasern besteht (Abb. 5), scheinen Gipslocken aus kleinen einzelnen Kristallen zusammengesetzt zu sein (Abb. 6).

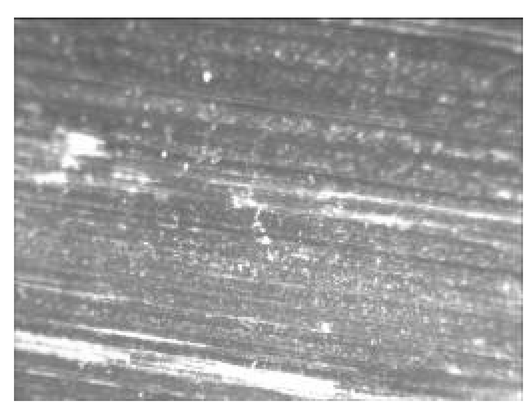


Abb. 5: Fasergips Mikroskopie 6 fache Vergrößerung



Abb. 6: Gipslocke Mikroskopie 6 fache Vergrößerung

Die Rasterelektronenmikroskopie wurde im Folgenden herangezogen um zusätzlich Informationen zu gewinnen. Hierbei konnte bestätigt werden, dass der Fasergips aus einzelnen Fasern zusammengesetzt ist die entlang einer Achse geordnet vorliegen, allerdings liegen die Fasern zueinander verdreht vor (Abb. 7 und 8).

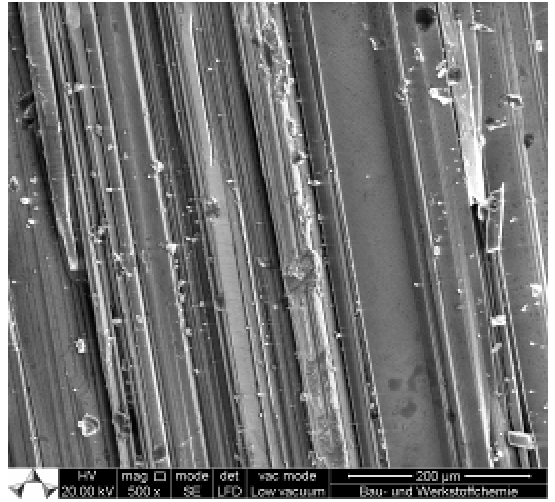




Abb. 7: Fasergips REM

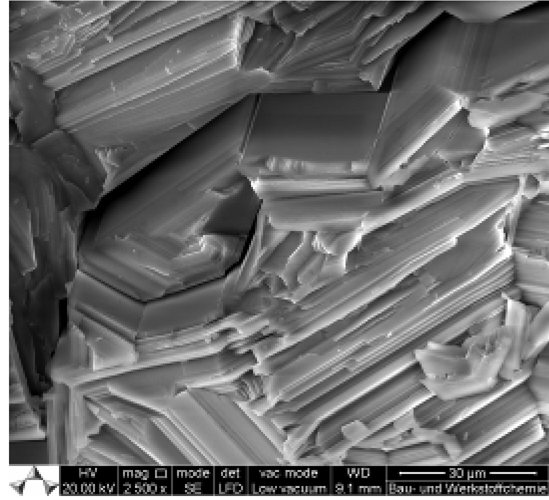


Abb. 8: Fasergips orthogonal zur Faserrichtung REM

Gipslocken hingegen bestehen aus einzelnen Kristallen die aufgrund ähnlicher Wachtumsrichtungen miteinander verwachsen sind (Abb. 9 bis 10).



Abb. 9: Gipslocke REM

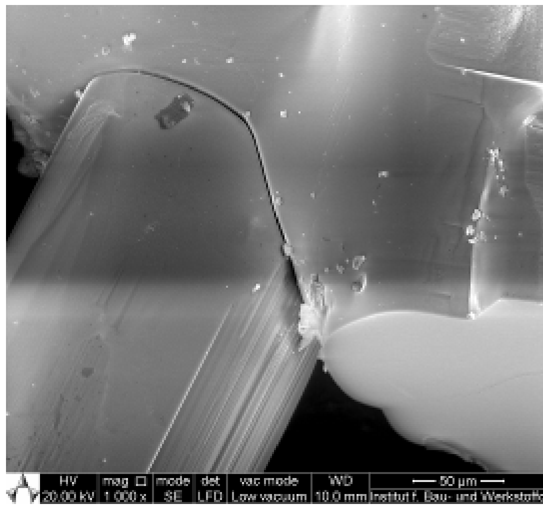


Abb. 10: Gipslocke REM

Offen ist bisher noch die Frage, wie Fasergips bzw. Gipslocken entstehen. Zum einen können bei höherer Temperatur aus Halbhydrat lange faserartige Gipskristalle entstehen (Abb. 11), was ein möglicher Mechanismus für die Bildung von Fasergips sein kann. Allerdings kommt Halbhydrat in der Natur nur sehr selten vor und die Kristalle liegen nicht gerichtet vor. Bei der Untersuchung der Entwässerung von Dihydratkristallen ist aufgefallen, dass durch die Entwässerung entlang der C-Achse faserartige Strukturen entstehen. Diese Strukturen in dem gebildeten Anhydrit können mit Wasser und unter Druck vermutlich zu Dihydrat reagieren, welches dann gerichtet vorliegt (Abb. 12). Daher wird dieser Mechanismus seitens der Autoren als der Wahrscheinlichere angenommen.

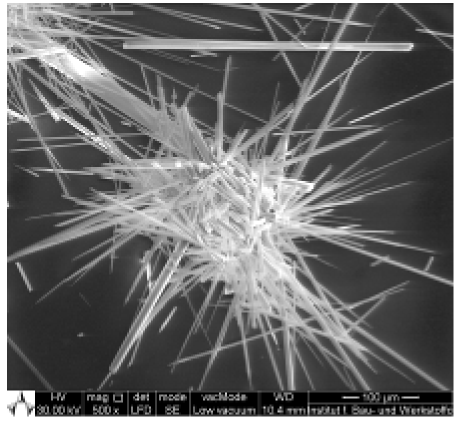


Abb. 11: Dihydrat bei 70°C aus Alpha-Halbhydrat entstanden



Abb. 12: Faserartige Strukturen bei der Entwässerung von Gipskristallen

Gipslocken entstehen zumeist auf einem Grundgestein welches Löcher aufweisen durch die calciumsulfathaltiges Wasser aufsteigen kann (Abb. 13 und 14). Trocknet dieses Wasser bildet das enthaltene Calciumsulfat die Gipskristalle der Gipslocken.



Abb. 13: Kanalartige Strukturen im Grundgestein von Gipslocken

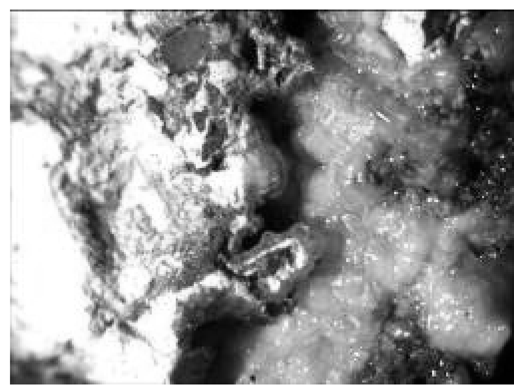


Abb. 14: Kanalartige Strukturen im Grundgestein von Gipslocken 6-fache Vergrößerung

Ein ähnlicher Mechanismus kann bei der Bildung von Eis beobachtet werden. Wenn feuchter Boden gefriert kommt es zur Bildung ähnlicher Strukturen (Abb. 15). Auch von Kochsalz werden solche Locken beschrieben [2].



Abb. 15: „Eislocken“

Fasergips enthält gelegentlich Einschlüsse von Marienglas (Abb. 16 und 17). Diese entstehen, wenn der Gipskristall der Entwässert wurde um die faserartigen Strukturen zu erzeugen, Luft oder Wassereinschlüsse enthalten haben. Solche Einschlüsse kommen in der Natur gelegentlich vor (Abb. 18). Bei der Rückwässerung der Entwässerten Kristalle bilden sich in den entsprechenden Luftlöchern neue Dihydrateinschlüsse.



Abb. 16: Fasergips mit Marienglas-einschluss

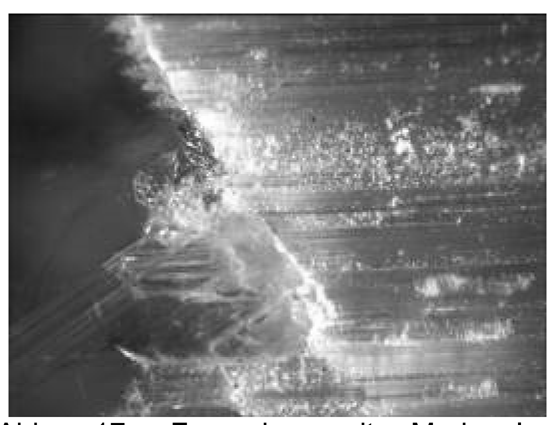


Abb. 17: Fasergips mit Marienglas-einschluss Mikroskopie Übergangsbereich

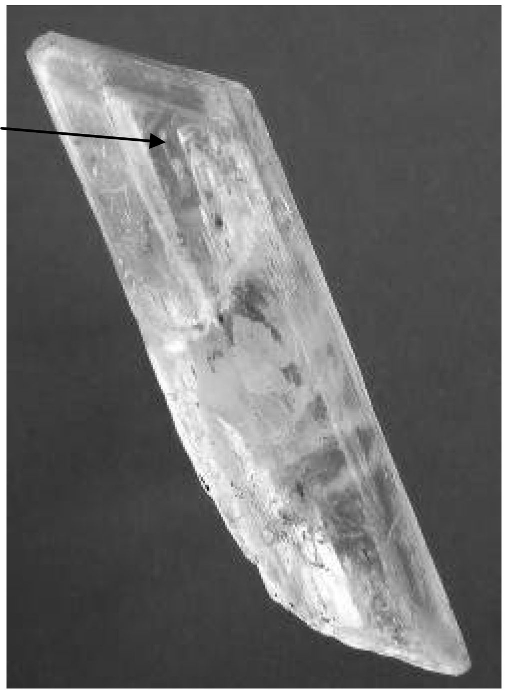


Abb. 18: Gipskristall mit Lufteinschluss (Pfeil)

Die Theorie zur Entstehung von Fasergips wird durch das natürliche Vorkommen von Anhydrit mit Faserartigen Strukturen unterstützt (Abb. 19).



Abb. 19: Faseranhydrit natürlich

Lange, nadelartige Kristalle lassen sich auch unter Zuhilfenahme verschiedener Zusatzmittel erzeugen. Ein bekanntes Beispiel ist das beschleunigend wirkende Kaliumsulfat. In Abbildung 20 ist das Produkt der Hydratation eines Alphahalbhydrates zu sehen bei dem Kaliumsulfat als Beschleuniger eingesetzt wurde.

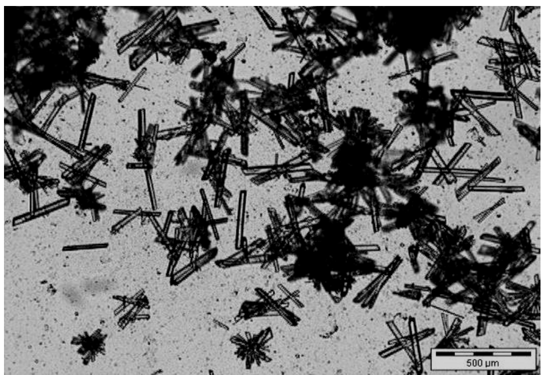


Abb. 20: Reaktionsprodukt Halbhydrat /Wasser
mit Kaliumsulfat als Beschleuniger

3. Zusammenfassung und Diskussion

Es konnte gezeigt werden, dass Fasergips und Gipslocken zwar auf den ersten Blick ähnlich aussehen, sich bei genauem Hinsehen jedoch deutlich unterscheiden und eine deutlich unterschiedliche Entstehungsgeschichte haben.
Fasergips entsteht vermutlich durch die bei der Entwässerung von Gipskristallen entstehenden faserartigen Strukturen. Diese entstehen entlang der C-Achse der Kristalle, welche die am schnellsten wachsende kristallographische Richtung in Gipskristallen sind. Dies erklärt die Langen Fasern.
Gipslocken bilden sich indem calciumsulfathaltiges Wasser durch ein Loch im Grundgestein aufsteigt und dann eintrocknet.

Literatur

[1] S. K. Komotauer; Gips, Ca[SO_4]*2H_2O; Mineralien Magazin; Heft 9 September 1981; Kosmos-Verlag; Stuttgart 1981

[2] A. D. Weißenborn; G. Behnke; T. Thönelt; Armdicke Salzlocken vom Basaltkontakt: Farbig, haarig, lockig … löslich Hali; Lapis; Heft Nr. 9; Jg. 31; September 2006; Christian Weise Verlag GmbH, ISSN 0176-1285

[3] Gips, Ca[SO_4]*2H_2O; Lapis; Heft Nr. 1; Jg. 19; Januar 1994; Christian Weise Verlag GmbH, ISSN 0176-1285

Ansprechpartner:

Dr. Christian Pritzel
Institut für Bau- und Werkstoffchemie
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11
D – 57076 Siegen
pritzel@chemie.uni-siegen.de

Prof. Dr. Reinhard Trettin
Institut für Bau- und Werkstoffchemie
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11
D – 57076 Siegen
trettin@chemie.uni-siegen.de

Pritzel, C.; Trettin, R.

Messzellen zur in situ Lichtmikroskopie im System Calciumsulfat / Wasser

1. Einleitung

Zur Untersuchung der Vorgänge bei den Reaktionen in System Calciumsulfat / Wasser mittels Lichtmikroskopie werden verschiedene Messzellen eingesetzt. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen sollen Vor- und Nachteile der einzelnen Zellen geprüft werden und aufgezeigt werden wo welche Zellen eingesetzt werden können.
So kann eine Zelle bestehend aus einem Objektträger und einem Deckglas genutzt werden um schnelle Reaktionen zu messen, allerdings verdampft das Wasser in dieser Zelle sehr schnell.
Messzellen aus Glas oder Kunststoff, welche in der Biologie häufig eingesetzt werden, können benutzt werden um Lösungsprozesse zu verfolgen oder die Reaktionslösung zu wechseln. Die Feststoffmenge ist in diesen Zellen schwer einstellbar.
Vom Autor werden oft Zellen benutzt, welche aus einem Gummiring bestehen der mit Schlifffett auf eine Glasplatte geklebt wird. Entsprechend wird die Zelle mit einem Deckglas verschlossen nachdem feste und flüssige Reaktanden zugegeben wurden. Das Problem dieser Zelle ist ein zu großes eingesetztes Wasser-Gips-Verhältnis.
Anhand von Beispielen werden Anwendungsschwerpunkte der einzelnen Zellen dargestellt.

2. Experimentelles und Ergebnisse

Der einfachste Weg, eine Reaktion von Halbhydrat mit Wasser zu Dihydrat mit Hilfe der Lichtmikroskopie aufzunehmen, ist etwas Halbhydratpulver auf einen Objektträger zu streuen und dies mit einem Deckglas abzudecken. Das Wasser wird neben das Deckglas getropft und per Kapillarkraft zum Halbhydrat transportiert. Ein Schema dieser zuerst eingesetzten Messzelle ist in Abb.1 zu sehen (MZ1).

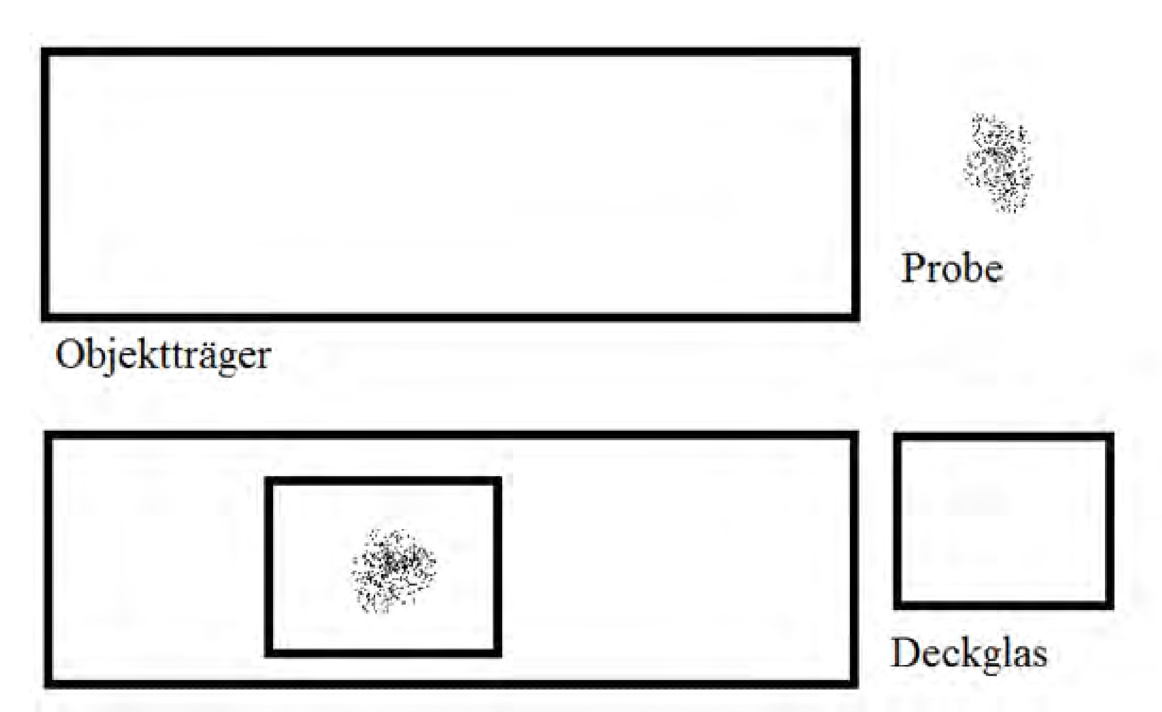


Abb.1: Schema der ersten eingesetzten Messzelle

Diese wurde auch eingesetzt, um schnell ablaufende Vorgänge aufzunehmen. Der Vorteil dieses Aufbaus ist, dass Wasser über den Kapillareffekt unter das Deckglas gezogen werden kann. Damit ist es möglich, die Reaktion unmittelbar nach dem Kontakt der Probe mit Wasser zu verfolgen. Sollen zum Beispiel Bilder der ersten Sekunden der Reaktion von Halbhydrat mit Wasser aufgenommen werden, kann diese Zelle zum Einsatz kommen. Hierzu ist es nötig, in einem Vorversuch das Mikroskop hinsichtlich der Belichtungszeit und der Fokussierung einzustellen. Der Nachteil dieses Aufbaus ist, dass das Wasser sehr einfach verdunstet und dadurch eine schnellere Übersättigung der Reaktionslösung erzeugt wird. Dies kann zwar auf verschiedenen Wegen minimiert werden, aber für Messungen über Stunden oder Tage ist diese Art der Messzelle unpraktisch. Grundsätzlich sollte zwischen zwei Aufnahmen der Shutter am Mikroskop geschlossen werden, um den Wärmeeintrag zu minimieren, dieses wird hier und auch bei anderen Messzellen beibehalten. Außerdem kann ein größerer Wasservorrat neben das Deckglas gespritzt werden, die dabei entstehenden Diffusionseffekte sind allerdings schwer abzuschätzen. In Ausnahmefällen kann ein Ring von Schlifffett um das Deckglas angebracht werden, nachdem das Wasser eingesaugt wurde. Dies ist aber nur möglich, wenn die Zelle nicht unter dem Mikroskop liegt. Außerdem ist diese Konstruktion nur begrenzt dicht. Dieser einfache Aufbau ist demnach nur eingeschränkt einsetzbar. Aus diesem Grund ist diese Zelle ungeeignet, für die Verfolgung der vollständigen Reaktion von Halbhydrat mit Wasser. Die Zeit bis zum Austrocknen kann durch spezielle Objektträger mit einer eingeschliffenen Vertiefung im Glas verlängert werden, außerdem können so sehr kleine Probenmengen eingesetzt werden. Diese Variante des Messaufbaus ist allerdings sehr selten eingesetzt worden.

Eine weitere mögliche Messzelle zur Beobachtung der Reaktion kann von der Biologie übernommen werden. In diesem Bereich der Naturwissenschaften werden Zellen in Lösung durch eine Kunststoffmesszelle geleitet, die einen Kanal mit verschiedenen Durchmessern enthält (MZ3). Diese Zellen in verschiedensten geometrischen Ausfor-

mungen und mit diversen Beschichtungen sind kommerziell erhältlich. Für einige Anwendungen ist dies auch in der Bauchemie eine ideale Messzelle (Abb. 2).

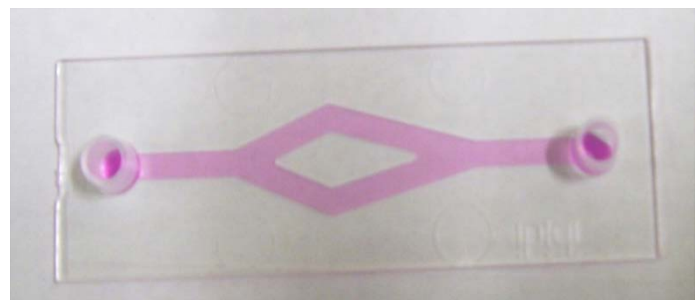


Abb. 2: Messzelle 3 gefüllt mit Kaliumpermanganatlösung um die Kanäle besser sichtbar zu machen

Der Vorteil ist, dass Lösungen durch die Zelle gespült werden können. Somit ist diese Zelle z.B. zur Darstellung von Auflösungsprozessen gut geeignet. Ein wesentlicher Nachteil ist, dass es nicht möglich ist, eine exakte Feststoffmenge in die Zelle zu geben und diese anschließend mit Wasser zu vermischen. Ein Mischen in einer Spritze, die zum Befüllen der Zelle benutzt werden kann, ist möglich, allerdings ist auf diese Weise eine exakte Einstellung des Wasser-/Feststoffgemisches nicht realisierbar. Das Einhalten des Wasser-/Gips (W/G)-Wertes ist aber für die Untersuchung von Proben mit Zusatzmittel unerlässlich. Darüber hinaus kann in dieser Zelle die Reaktionslösung während der Reaktion ausgetauscht werden. Dadurch kann z.B. ein Zusatzmittel zu einem späteren Zeitpunkt zugegeben werden. Um solche Messungen zu ermöglichen wurde die Messzelle mit Silikonschläuchen an eine Spritze gekoppelt und die Zelle mit Klebeband am Mikroskopiertisch zusätzlich fixiert.
Ein wesentlicher Vorteil dieser Zelle ist es, dass die Reaktionslösung sehr leicht ausgetauscht werden kann.

Als Beispiel wurde die Bildung von Syngenit wurde unter dem Lichtmikroskop in der in Abb. 2 beschriebenen Messzelle untersucht. Zunächst wurden einzelne aus technischem Halbhydrat hergestellte Dihydratkristalle mit Kaliumsulfatlösung zur Reaktion gebracht und der Reaktionsfortschritt untersucht. Hier ist deutlich erkennbar, dass das eingeschlossene Volumen durch die feinen Syngenitnadeln sehr viel größer ist als das welches durch die Gipskristalle eingeschlossen wird. Die Abbildungen 3 bis 6 zeigen die Reaktion von Dihydrat mit gesättigter Kaliumsulfatlösung, die Volumenvergrößerung ist deutlich sichtbar. Aus dem Vergleich von Abbildung 3 und 4 lässt sich ein Beginn der Auflösung des Dihydrates erkennen. Diese ist in Abbildung 5 deutlich fortgeschritten und in Abbildung 6 abgeschlossen. Ab Abbildung 5 wird auch die Bildung der Syngenitkristalle erkennbar, kann aber schon in Abbildung 4 in Form sehr feiner Nadeln beobachtet werden. Ein Beispiel für Dihydrat wurde in den Abbildungen mit einem weißen Kreis, eins für Syngenit mit einem schwarzen Kreis gekennzeichnet.

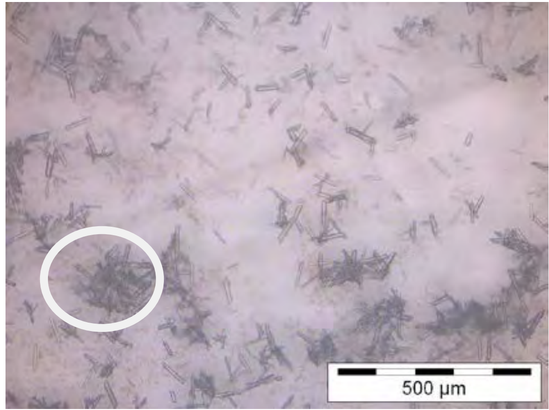


Abb. 3: Dihydrat zu Beginn der Reaktion mit Kaliumsulfat-Lösung ges.

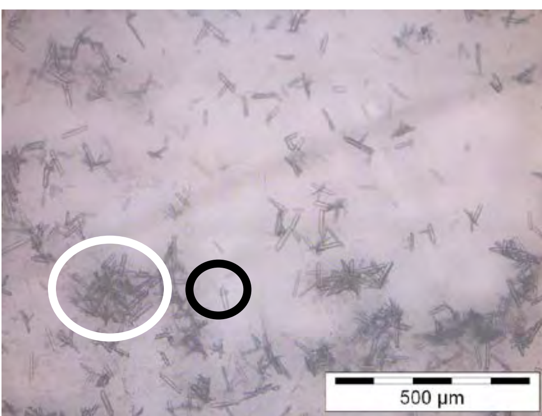


Abb. 4: Dihydrat nach 60 Minuten in ges. Kaliumsulfat-Lösung

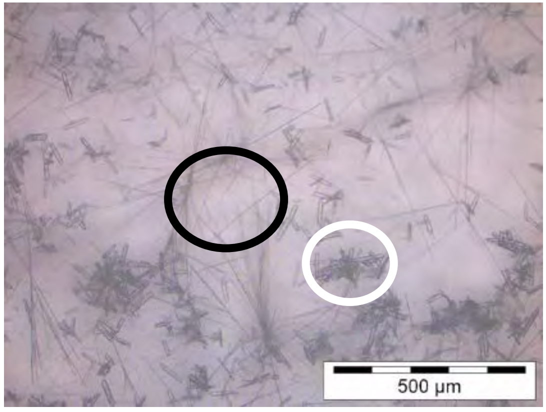


Abb. 5: Dihydrat nach 120 Minuten mit Kaliumsulfat-Lösung ges.

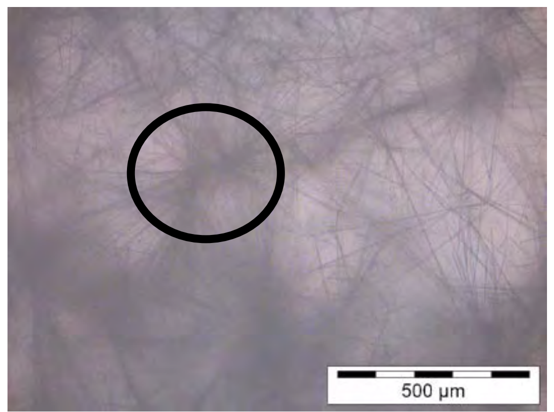


Abb. 6: Dihydrat nach 240 Minuten in ges. Kaliumsulfat-Lösung

Es ist zu beachten, dass diese Reaktion mittels Rühren wesentlich beschleunigt wird, dies ist allerdings unter dem Mikroskop nicht problemlos realisierbar.

Außerdem wurde die erste Messmethode weiterentwickelt. Hierzu wurde ein Gummidichtungsring mit wasserunlöslichem Schlifffett auf einem Objektträger fixiert und die Zelle dann mit Halbhydrat und Wasser gefüllt. Anschließend wurde die Zelle mit einem Deckglas, welches ebenfalls mit Schlifffett befestigt wurde, nach oben verschlossen. In Abb. 7 sind die Bestandteile der Zelle MZ2 dargestellt.

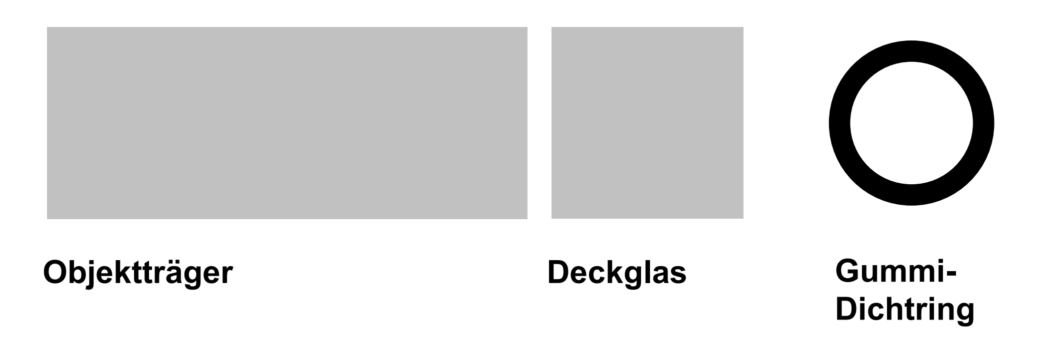
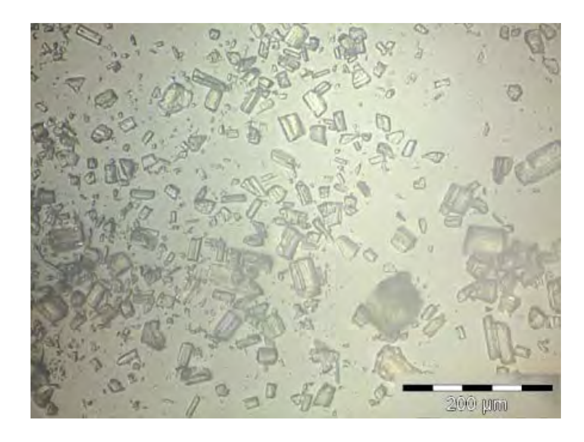
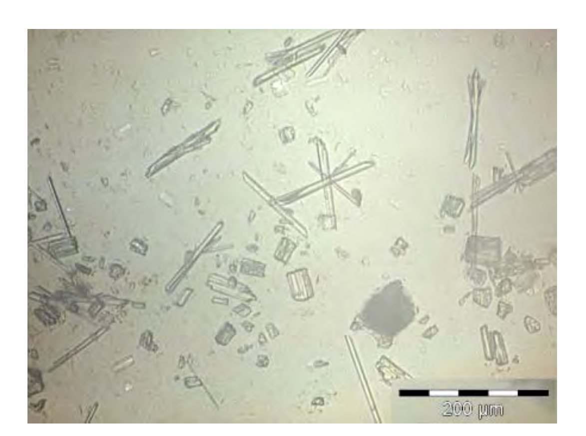


Abb.7: Bestandteile der Messzelle zur Mikroskopie

Diese Zelle ist etwa eine Woche einsetzbar. Wird an Stelle des Schlifffetts Epoxidharzkleber, z.B. Zweikomponentenkleber, eingesetzt, ist die Zelle über mehrere Jahre lang dicht, aber nicht wieder verwendbar. Vorteile der Zelle sind neben der vollständigen Wiederverwendbarkeit der Messzelle vor allem der konstante W/G-Wert über die Versuchsdauer und die gute Handhabbarkeit der Zelle. Der benötigte W/G-Wert ist jedoch sehr hoch. Üblich ist ein W/G-Verhältnis von ca. 25 - 40 g Wasser zu 100 g Hemihydrat. In der entwickelten Messzelle resultiert ein Verhältnis von umgerechnet etwa 3800 g Wasser für 100 g Hemihydrat, was deutlich oberhalb der Löslichkeit von ca. 8 g pro Liter liegt. Diese Messzelle hat den Vorteil, dass sie ohne Probleme wiederverwendet werden kann, um immer gleiche Bedingungen zu schaffen. Das Volumen der Zelle ist durch „Auslitern" exakt bestimmbar, für den gewählten Typ der Gummiringe beträgt es 0,387 ml ± 0,05 ml. Dadurch lassen sich Zusatzmittel und Halbhydratmenge exakt aufeinander abstimmen. Hierzu wird 0,001 g Halbhydrat in die Zelle eingewogen. Die Zugabe der Zusatzmittel erfolgt gelöst im Zugabewasser. Hierzu wird berechnet, wie viel Zusatzmittel für die gewählte Halbhydratmenge in 0,387 ml Wasser enthalten sein müssen, und dann von die entsprechende Lösung angesetzt. Diese wird mit Hilfe einer Spritze vorsichtig zugegeben und die Zelle verschlossen. Die Messzelle muss vollständig mit Wasser gefüllt werden, um zu verhindern, dass sich Tropfen von Kondenswasser an dem Deckglas bilden und eine Beobachtung unmöglich machen. Es dauert ca. 30 bis 60 Sekunden von der Wasserzugabe bis zur ersten mikroskopischen Aufnahme. Sehr schnelle Prozesse können demnach nicht aufgenommen werden. Es ist darauf zu achten, dass wasserunlösliches Schlifffett eingesetzt wird, weil sich sonst Kugeln von Fett in der Zelle bilden und eine Beeinflussung der Reaktion nicht ausgeschlossen werden kann. Für das verwendete Schlifffett wurde der Einfluss des Fettes mit Hilfe der Wärmeflusskalorimetrie (DCA) untersucht. Es konnte kein Einfluss festgestellt werden.
Der Einfluss eines hohen W/G-Werts auf die Morphologie und die Reaktionsgeschwindigkeit wurde mit verschiedenen Verfahren überprüft. Der Einfluss auf die Morphologie wurde mit Hilfe der REM an abgebundenen Proben untersucht und die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom W/G-Wert mit der DCA. Typische Bilder der Hydratation von Halbhydrat folgen in Abb. 8 und 9.





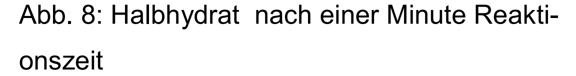


Abb. 8: Halbhydrat nach einer Minute Reaktionszeit

Abb. 9: Halbhydrat nach 200 Minuten Reaktionszeit

3. Diskussion und Zusammenfassung

Es hat sich gezeigt, dass die verschiedenen Messzellen, abhängig von der jeweiligen Fragestellung, eingesetzt werden können. Dabei hat jede Messzelle individuelle Stärken und Schwächen, diese und die jeweiligen Einsatzgebiete folgen in den Tabellen 1 und 2.

Tabelle 1: Bevorzugte Einsatzgebiete der einzelnen Messzellen

	MZ1	MZ2	MZ3
Bilder von Partikeln in Lösung aufnehmen	bedingt geeignet	geeignet	bedingt geeignet
Schnelle Reaktionen beobachten	geeignet	nicht geeignet	geeignet
Reaktion über längere Zeit beobachten	bedingt geeignet	geeignet	geeignet
Auflösung beobachten	bedingt geeignet	bedingt geeignet	geeignet
Zusatzmittelmenge einstellen	nicht geeignet	geeignet	nicht geeignet
Auflicht	geeignet	geeignet	geeignet
Durchlicht	geeignet	geeignet	geeignet
	geeignet	bedingt geeignet	nicht geeignet

Tabelle 2: Vor- und Nachteile der einzelnen Messzellen

	Vorteile	Nachteile
MZ1	Preiswert	Austrocknen der Probe
	Einfacher Aufbau	Volumen bzw. Wassermenge nicht konstant
	Sofortiger Start der Messung möglich	
	Wiederverwendbar	
MZ2	Preiswert	Verzögerter Messbeginn
	Wiederverwendbar	Sehr hoher W/G-Wert
	Kein Austrocknen der Probe	
	Konstantes Volumen	
	Leicht modifizierbar	
MZ3	Wasser kann durch die Zelle gefördert werden	Hoher Preis
	Wiederverwendbar	Hoher W/G-Wert
	Konstante Schichtdicke / Volumen	

Ansprechpartner:

Dr. Christian Pritzel
Institut für Bau- und Werkstoffchemie
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11
D – 57076 Siegen
pritzel@chemie.uni-siegen.de

Prof. Dr. Reinhard Trettin
Institut für Bau- und Werkstoffchemie
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11
D – 57076 Siegen
trettin@chemie.uni-siegen.de

Krämer, C., Pritzel, C., Schauerte, M., Trettin, R.

Herstellung von Schaumgips

1. Einleitung

Calciumsulfatbasierte Bindemittel weisen verschiedene positive Eigenschaften auf, die für die unterschiedlichsten Anwendungen genutzt werden können. Ein Hauptanwendungsgebiet von gipsbasierten Bindemitteln sind Gipskartonplatten [1]. Diese werden mit unterschiedlichen Dichten hergestellt, indem z.B. Luftporen im Gipsstein erzeugt werden. Ein interessanter Ansatzpunkt ist es demnach einen gipsbasierten Leichtbauwerkstoff z.B. als Dämmmaterial herzustellen. Weitere Vorteile eines solchen Werkstoffes sind sehr gute Brandschutzeigenschaften, eine niedrige Energiebilanz bei der Herstellung und die geringe Abbindzeit [2].
Die Herstellung des Schaumgipses erfolgte über eine physikalisch-mechanische Aufschäumung einer Halbhydrat-Wasser-Mischung. Vorangegangene Untersuchungen an anderen Bindemittelsystemen haben gezeigt, dass verschiedene Parameter einen Einfluss auf das Porengefüge und somit auf die Stabilität des Leichtbauwerkstoffes haben [3,4]. Zu diesen zählen beispielsweise Partikelgröße, Schaumgehalt, Schaumbildner, Schäumungsmethode und die Ausbildung von Reaktionsprodukten. Das Primärziel war eine möglichst hohe Packungsdichte in den Feststoffstegen und eine homogene Porengrößenverteilung zu erreichen.
Die technischen Eigenschaften von calciumsulfatbasierten Bindemitteln hängen wesentlich von der Morphologie der Gipskristalle ab, die bei der Reaktion von Halbhydrat mit Wasser gebildet werden [5]. Um den Einfluss der Porengefüge und der resultierenden Morphologie zu untersuchen, wurden Schäume auf der Basis von alpha Halbhydrat bei verschiedenen Trockenrohdichten hergestellt und die Eigenschaften dieser Schäume näher betrachtet.

2. Experimentelles

Zur Herstellung der Gipsschäume wurde alpha Halbhydrat verwendet und die Konsistenz der Gipspaste so eingestellt, dass eine gute Eintragung des Schaumes gewährleistet ist. Der Schaum wurde simultan erzeugt und in die vorliegende Gipspaste eingetragen. Als Schaumbildner wurde Rewoterik AM KSF 40 (Evonik) eingesetzt. Das benötigte Wasser/Tensid-Verhältnis wurde über die Messung der Schaumstabilität eingestellt. Dabei wurde das Verhältnis so gewählt, dass die höchste Stabilität bei gleichzeitig geringster Tensidkonzentration vorlag, da diese Einfluss auf den Hydratationsverlauf und die Morphologie des verwendeten Halbhydrats hat. Als Verzögerer wurde Zitronensäure eingesetzt.
Es wurden Gipsschäume bei einem Wasser/Gips-Wert von 0,31 und in den Trockenrohdichtenbereichen von 800, 900 sowie 1100 kg/m³ hergestellt. Zur Prüfung der Festigkeiten wurden Prismen (40·40·160 mm³) hergestellt und nach Lagerung bei 23°C und > 50 % relativer Luftfeuchte (23/50) nach 7 d geprüft. Die Untersuchung der Wärmeleitfähigkeit und des Gefüges wurde an Gipsschaumplatten (40·140·160 mm³) nach einer Lagerung (23/50) von 7 d durchgeführt.

3. Ergebnisse und Diskussion

Zur Untersuchung der Gefüge wurden makroskopische, lichtmikroskopische und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Gipsschaumquerschitte erstellt.
In Abbildung 1 werden die Makrogefüge der Gipsschäume bei den verschiedenen Trockenrohdichten gezeigt. Die nähere Betrachtung ergab eine relativ inhomogene Porengrößenverteilung und Stegbreiten. Zusätzlich konnte eine Zunahme der Porengrößen bei abnehmender Trockenrohdichte beobachtet werden.

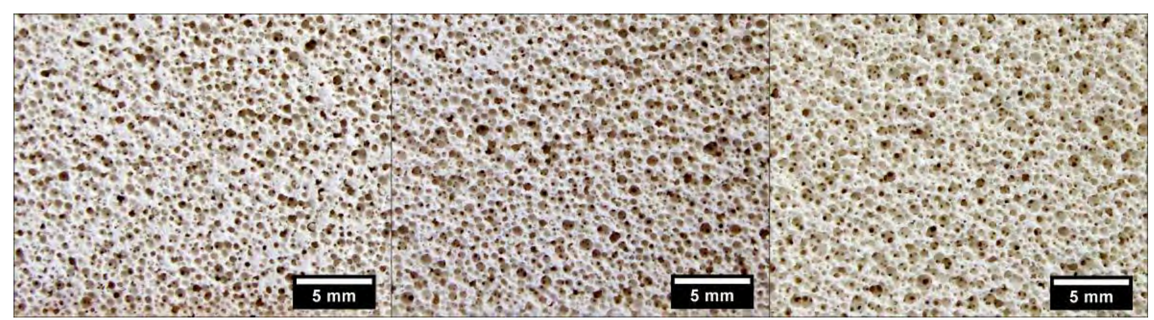


Abbildung 1: Aufnahmen der hergestellten Gipsschäume bei einer Trockenrohdichte von 1100 (links), 900 (Mitte) und 800 kg/m³

Die Bestimmung der Porengrößenverteilung erfolgte anhand lichtmikroskopischer Aufnahmen der Gipsschaumquerschnitte (vgl. Abbildung 2). Die Vermutung der Inhomogenität der Porengrößenverteilung und Stegbreiten konnte bestätigt werden. Vor allem in den höheren Dichtebereichen von 1100 kg/m³ lagen sehr breite Stege vor, die an manchen Stellen durch einzelne Poren durchbrochen wurden. Dieses Phänomen konnte ebenfalls bei den Lamellen der Poren festgestellt werden. Dieser Effekt tritt durch Ostwald-Reifung auf, die durch die beginnende Abbindung gestoppt werden. D.h. hier wachsen kleinere Poren in größere Poren aufgrund des höheren Innendrucks hinein. Zusätzlich zeigen sich die destabilisierenden Effekte Drainage und Koaleszenz. Das Abfließen der kontinuierlichen Phase - in diesem Fall der Gipspaste - führt in der finalen Konsequenz zur Gradientenbildung innerhalb des Gefüges. Durch das Absinken der Gipspaste und den Aufstieg der Luftporen erfolgt ein gleichzeitiges Ausdünnen der Lamellen. Das Ausdünnen der Lamellen hat zur Folge, dass diese sich zu einer Pore vereinigen. Dieser Effekt konnte vor allem bei den Gipsschäumen bei geringen Trockenrochdichten von 800 kg/m³ beobachtet werden.

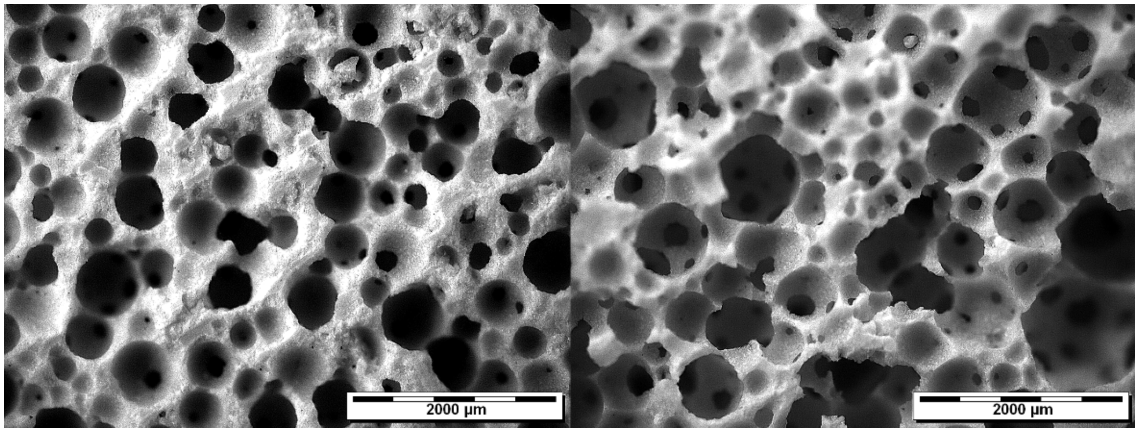


Abbildung 2: Lichtmikroskopische Aufnahmen der hergestellten Gipsschäume bei einer Trockenrohdichte von 1100 (links) und 800 kg/m³ (rechts)

Tabelle 1: Porenradienbereiche, mittlere Porenradien und Poren ≤ 300 µm der Gipsschäume (GS) bei verschiedenen Trockenrohdichten-Bereichen

	GS_1100	**GS_900**	**GS_800**
Porenradienbereich	120-600 µm	120-550 µm	150-650 µm
mittlerer Porenradius	213 µm	245 µm	256 µm
Poren ≤ 300 µm	88%	77%	76%

Die Vermutung, dass die Porengrößen bei Abnahme der Trockenrohdichte zunehmen, konnte ebenfalls bestätigt werden (vgl. Tabelle 1). Der mittlere Porenradius war bei einer Trockenrohdichte von 1100 kg/m³ mit 213 µm am kleinsten und bei einer Trockenrohdichte von 800 kg/m³ mit 256 µm am größten. Bezüglich des prozentualen Porenanteils bis zu einem Porenradius von 300 µm zeigte sich die gleiche Tendenz.

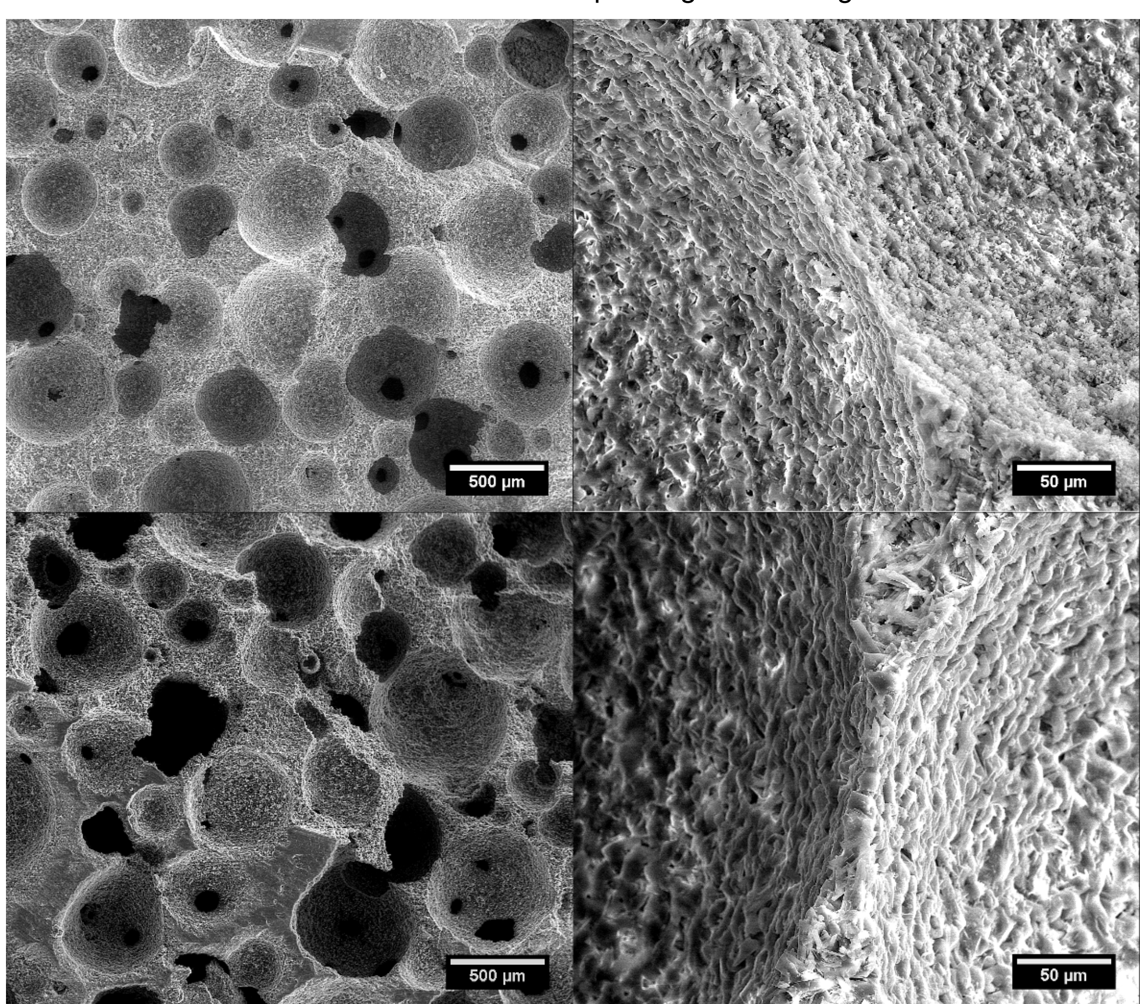


Abbildung 3: REM-Aufnahmen der Gipsschäume bei Trockenrohdichten von 1100 (oben links und rechts) und 900 kg/m³ (unten links und rechts)

Die Untersuchung des Gefüges der hergestellten Gipsschäume bei verschiedenen Trockenrohdichten verdeutlicht die bereits erwähnten destabilisierenden Effekte der Ostwald-Reifung, Koaleszenz und Drainage (vgl. Abbildung 3). Hierbei nahm bereits die Inhomogenität der Porengrößenverteilung und Stegbreiten bei einer Senkung der Trockenrohdichten von 1100 auf 900 kg/m³ zu. Das Auftreten dieser Effekte kann durch eine weitere Anpassung der Abbindzeit verhindert werden. Hierbei sollte eine Abbindung der Gipspaste vor dem Beginn der destabilisierenden Effekte erfolgen. Dies

kann durch die Variation von Verzögerer in Kombination mit einem Beschleuniger erzielt werden, der eine spontane Abbindung gewährleistet. Allerdings konnte die angestrebte Packungsdichte des Gefüges bei den vorliegenden Trockenrohdichten erreicht werden (vgl. Abbildung 3 oben und unten rechts).
Bei näherer Betrachtung zeigte sich ebenfalls eine Veränderung der Dihydratmorphologie. Um diese Beobachtung näher zu untersuchen, wurden Gipskristalle über eine Diffusionssynthese aus $CaCl_2$ und Na_2SO_4 in An- und Abwesenheit von Tensidmolekülen gezüchtet (vgl. Abbildung 4). Es zeigte sich, dass die nadelförmige Morphologie durch die Anwesenheit des Tensids verändert wurde und zu aufgefächerten blättrigen Kristallen führte. Hierbei erfolgte durch die Besetzung der Tenside auf den Kristalloberflächen eine Bildung von xenomorphen Dihydratkristallen (Abbildung 4 oben und unten rechts).

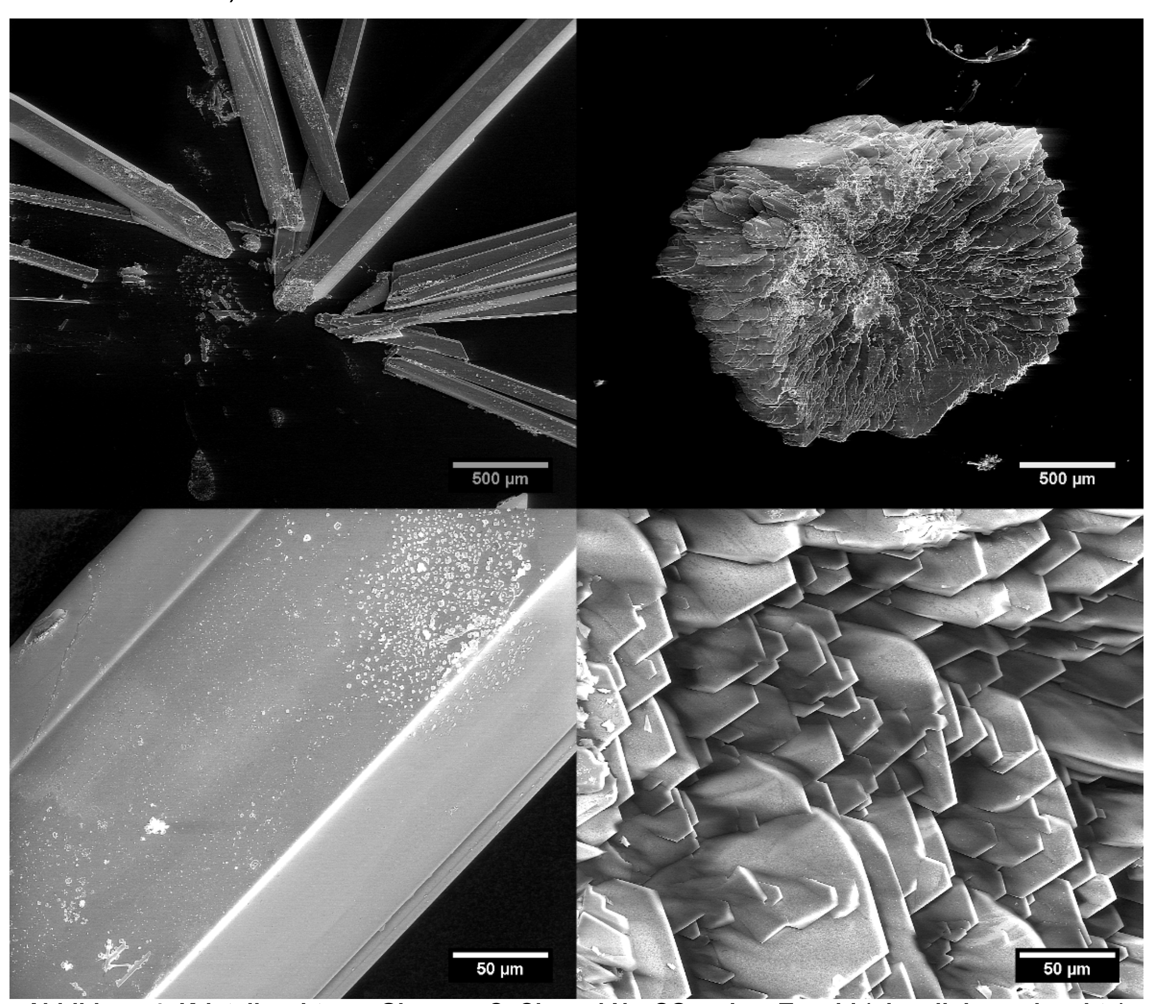


Abbildung 4: Kristallzucht von Gips aus $CaCl_2$ und Na_2SO_4; ohne Tensid (oben links und rechts) und mit Tensid (unten links und rechts)

Die Messungen der thermischen Eigenschaften der Gipsschäume bei den verschiedenen Trockenrohdichten ergab eine Abnahme der Wärmeleitfähigkeit bei steigender Trockenrohdichte (vgl. Abbildung 5). Bei einer Trockenrohdichte von 1054,0 kg/m³ wurde eine Wärmeleitfähigkeit von 0,30 W/m·K gemessen. Die Wärmeleitfähigkeit bei 878,1 kg/m³ lag bei 0,24 W/m·K und 749,3 kg/m³ bei 0,21 W/m·K. Diese Ergebnisse bestätigen die Erwartungen der höheren Wärmedämmeigenschaft der Gipsschäume bei höherem Porengehalt bzw. höherer Porosität.

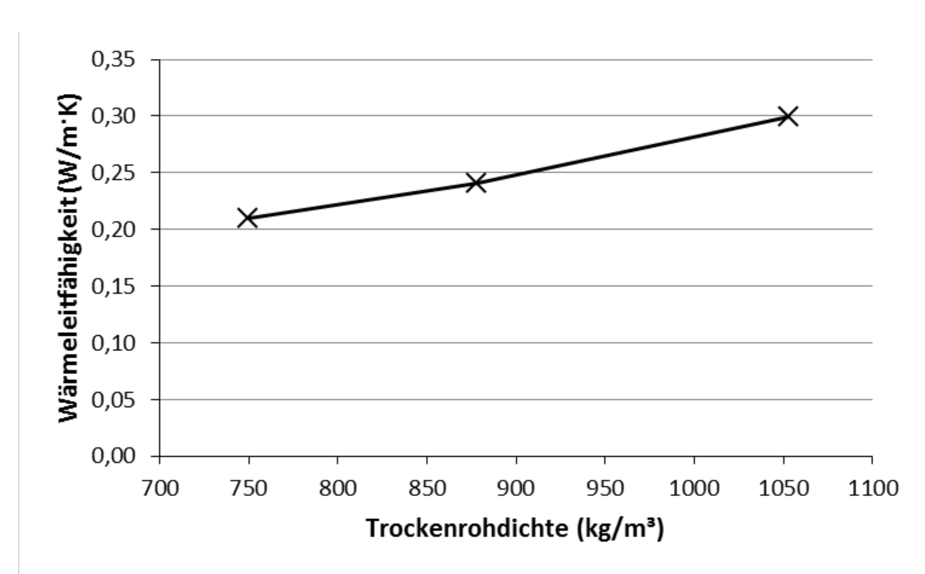


Abbildung 5: Wärmeleitfähigkeiten der hergestellten Gipsschaumplatten bei verschiedenen Trockenrohdichten

Die Festigkeiten der Gipsschaumprismen bei verschiedenen Trockenrohdichten wurden nach 7 d geprüft (vgl. Tabelle 2). Die Druck- bzw. Biegezugfestigkeit bei einer Trockenrohdichte von 1107,0 kg/m³ und Porosität von 52 % lag bei 9,7 bzw. 3,8 N/mm². Bei einer Trockenrohdichte von 943,4 kg/m³ bzw. Porosität von 60,4 % nahm die Druck- bzw. Biegezugfestigkeit um 47 bzw. 16 % ab. Eine weitere Abnahme der Druck- bzw. Biegezugfestigkeiten von 62 bzw. 42 % lag bei einer Trockenrohdichte von 792,8 kg/m³ bzw. Porosität von 65,8 % vor.

Tabelle 2: Trockenrohdichten, Druck- und Biegezugfestigkeiten sowie Porositäten der hergestellten Gipsschaumprismen

Prismen	Trockenrohdichte (kg/m³)	Druckfestigkeit (kg/m³)	Biegezugfestigkeit (kg/m³)	Porosität (%)
GS_1100	1107,0	9,7	3,8	52,3
GS_900	943,4	5,1	3,2	60,4
GS_800	792,8	3,7	2,2	65,8

4. Zusammenfassung

Es wurden Gipsschäume bei verschiedenen Trockenrohdichten hergestellt und die mechanischen sowie thermischen Eigenschaften und die Porengefüge untersucht. Es zeigte sich, dass die Porengrößen mit abnehmender Dichte zunahmen. Die Festigkeiten und Wärmeleitfähigkeiten nahmen im Gegensatz dazu mit erhöhter Porosität und Dichte ab. Die Gefügeuntersuchungen wiesen inhomogene Porengrößenverteilungen und Stegbreiten auf, jedoch eine dichte Packung innerhalb der Stege. Zusätzlich konnte ein erheblicher Einfluss der Tensidmoleküle auf die Morphologie des Dihydrats beobachtet werden. Das Kristallwachstum in Anwesenheit des Tensids führte zu xenomorphen blätterigen Kristallen anstelle der typischen nadelförmigen Kristallausbildung.
Es konnten über die Eintragung eines Tensidschaumes Gipsschäume bei verschiedenen Trockenrohdichten hergestellt werden, die zum einen eine Anpassung der Abbindzeit, um destabilisierende Effekte zu verhindern, erfordert. Zum anderen ermöglicht dieser Herstellungsprozess die standortunabhängige Herstellung von Gipsschaum.

Literatur/ References

[1] http://nachhaltiges-bauen.de/baustoffe/Gipskartonplatten, abgerufen: 17.05.15

[2] PRITZEL, C., TRETTIN,R. Gypsum - the Future of a traditional Material, *Climate and Constructions: International Conference*, Karlsruhe, 117-123, 2011.

[3] SCHAUERTE M., TRETTIN R. Neue Schaumbetone mit gesteigerten mechanischen und physikalischen Eigenschaften. *18th Ibausil*, Weimar, 2-0066-2-0072, 2012.

[4] KRÄMER, C., SCHAUERTE, M., KOWALD, T.L., TRETTIN, R.H.F. Three-Phase-Foams for Foam Concrete Application. *Materials Characterization*, 102 (2015) 173-179.

[5] PRITZEL, C., TRETTIN,R. Influencing the Morphology of Gypsum. *10th International Congress for Applied Mineralogy*, Trondheim, 541-548, 2011.

Ansprechpartner/ Autors:

M.Sc. Christina Krämer
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11
57076 Siegen

kraemer@chemie.uni-siegen.de

Sycheva, L.I., Amelina, D.V., Fyodorova, V.V.

Plasticizing Agent Influence on Calcium Sulfate Solubility and Multiphase Gypsum Binder Properties

Introduction

It is known that a multiphase product composed of calcium sulfate dihydrate and hemihydrate, soluble and insoluble anhydrite is formed in process of gypsum stone burning for binder production. The composition and number of these phases primarily depend on gypsum stone thermal treatment parameters as well as on a type of thermal unit used for burning. Phase composition of such binders may vary within one product lot resulting in instability of their properties.

Scientific & technical literature generally illustrates study results of multiphase gypsum binders (MGB) produced by mixing low- and hard-burnt binders.

Gypsum binders produced by a single burning, as a rule, are also multiphase binders, therefore a study of their properties will be useful both for manufacturing of gypsum products and for production of dry mortars on their base. Unlike MGB produced by mixing various modifications of calcium sulfate the properties of the analyzed binders produced by a single burning depend to a great extent on curing time.

The aim of this research work is to study mutual influence of gypsum binder and plasticizing agent phase composition on MGB properties and solubility.

Materials and Methods of Study

Gypsum stone of Novomoscovskoye field premilled in a ball mill to 340 m^2/kg milling fineness was used for the research work. Calcium sulfate dihydrate (DH) content in gypsum stone was 84%.

Premilled gypsum stone was burned in a laboratory furnace at 180, 250, 400°C and subjected to material isothermal exposure for 2 hours. Phase composition of gypsum binders was defined by analytical calculation method described in reference work [1].

Soluble anhydrite (SA) is a quite unstable phase that rather quickly transfers into calcium sulfate hemihydrate (HH) so in order to analyze the influence of this phase transfer to MGB properties these properties were studied just after gypsum stone thermal treatment and in several days. Binder curing time was found experimentally and it corresponded to complete transfer of SA into HH. For binder produced at 180°C that curing time was 4 days, however for binder produced at 250°C – 7 days.

Solubility of calcium sulfate was studied by potentiometric method with Ca-ion selective electrode. Gypsum suspension of 1:20 solid to liquid content was mixed for a certain period, then filtered and electrolytic potential of each sample was measured after each 5, 10, 30 and 60 minutes of hydration. Ca^{2+} ion concentration was determined by calibration schedule and recalculated for $CaSO_4$ concentration in g/l.

Plasticizing agents of various nature were used for the research work: melaminoformaldihyde-based Melment F15 G and polycarboxilate-based Melflux 5581 F. For analyzing $CaSO_4$ solubility the plasticizing agents were added into tempering water in the amount of 1% of the binder mass.

Results and Discussion

Depending on production temperature (180, 250 and 400°C) phase composition of gypsum binders is illustrated by following phases: calcium sulfate dihydrate (DH) and hemihydrates (HH), soluble anhydrite (SA) and insoluble anhydrite (IA). At binder curing SA completely transferred into HH and gypsum binders were composed of DH, HH and IA (Table 1).

Therefore, immediately after burning and cooling, the binder produced at 180ºC had 18.9% of SA in its composition. After curing of this binder for 4 days (Composition 2) its phase composition included mainly calcium sulfate HH (75%), however DH content remained unchanged.

A binder produced at 250ºC was composed mainly of SA (Composition 3) that under curing conditions transferred into HH (Composition 4). A binder produced at 400ºC included IA with a small amount of SA (Composition 5).

Table 1
Binder Phase Composition Variation with Burning Temperature and Curing Time

Composi-tion	Binder Burning Temperature, ºC / Curing Time	Phase Composition			
		DH	**HH**	**SA**	**IA**
1	180	11,3	50,5	15,0	-
2	180 / 4 days	11,3	74,8	-	-
3	250	-	-	79,4	1,1
4	250 / 7 days	-	80,5	-	1,0
5	400	-	-	15,1	65,4

Analysis of $CaSO_4$ solubility in gypsum binders produced at 180 and 250ºC did not demonstrate any substantial differences (Fig. 1). We can't confirm that HH solubility (Compositions 2 and 4) differs from solubility of SA (Composition 3) as it was stated in the research works of certain authors. Concentration of Ca^{2+} ions in tempering water of gypsum binder Compositions 2, 3 and 4 is similar.

$CaSO_4$ content in a liquid phase of a binder produced at 400ºC is somewhat less in comparison with the other binders that is due to a significant share of IA (65%) and a small amount of SA (15%) in its composition. It is known that solubility of IA is low (1 g/l), whereas the binder produced at 400ºC and composed mainly of IA has at hydration initial period 4 g/l $CaSO_4$ concentration in liquid phase. Obviously such solubility of calcium sulfate in binder composition is due to its production temperature that is temperature of $CaSO_4$ crystalline lattice rearrangement resulting in its high hydration activity.

With increase of hydration time the concentration of Ca ions in liquid phase of the studied multiphase gypsum binders becomes less. Equalization of $CaSO_4$ concentration occurred after 30 minutes after hydration beginning irrespective of binder production conditions. In 60 minutes after hydration beginning $CaSO_4$ concentration in liquid phase of gypsum binders was similar - 1.98 g/l.

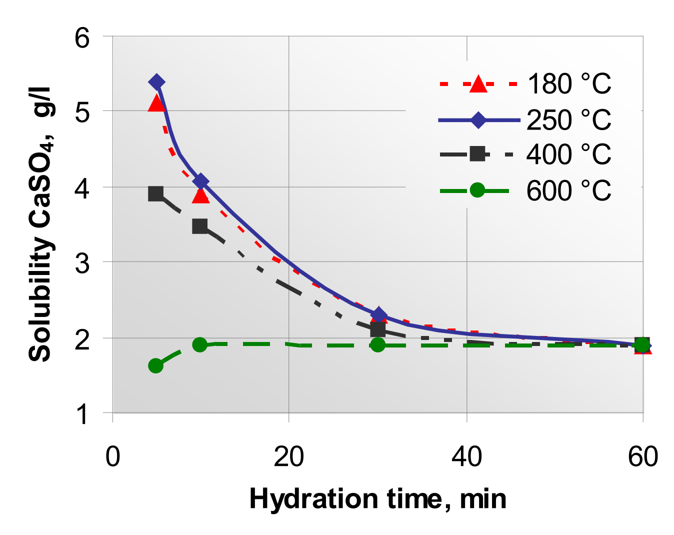


Fig. 1. Calcium sulfate solubility in gypsum binders of various compositions

Plasticizing agents in gypsum binder composition have significant influence not only on binder properties but also on composition of its liquid phase (Fig. 2). When plasticizing agent Melment is added into a gypsum binder the concentration of Ca^{2+} ions in tempering water is higher both in hydration initial period and with time. At that, in contrast to a binder without a plasticizing agent the equalization of $CaSO_4$ concentration in liquid phase can be reached only after 60 minutes that demonstrates slowing down of hydration process.

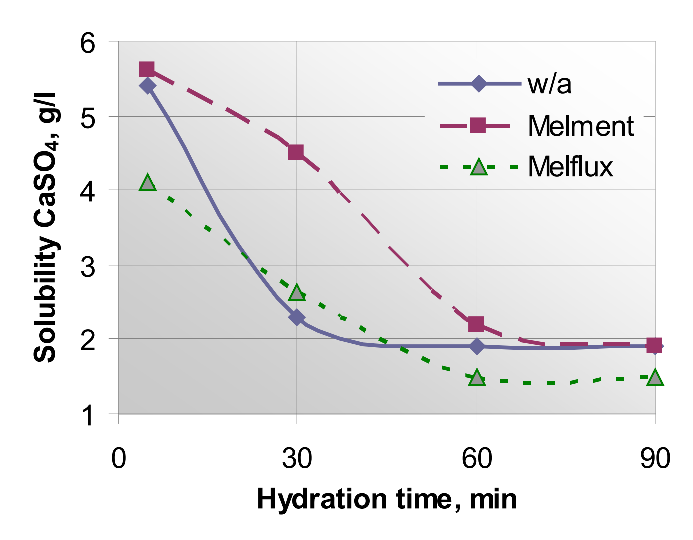


Fig. 2. Plasticizing agents influence on calcium sulfate solubility for gypsum binder produced at 250ºC

An inverse effect can be observed with plasticizing agent Melflux. Equilibrium concentration of $CaSO_4$ in liquid phase is reached also in 60 minutes, however it is lower (1.5 g/l) in comparison with Melment (2.2 g/l).

The nature of the relationship illustrated in Fig. 2 is similar for gypsum binders produced at various temperatures. With Melment the concentration of $CaSO_4$ in liquid

phase is always higher and with Melflux – lower in comparison with a binder without a plasticizing agent.

Plasticizing agent Melment action mechanism is as follows: while dissociating in water it forms negatively charged functional groups - SO_3^-, that, in their turn, adsorb on binder particles. As a result, a similar electric charge is formed on the surface of solid phase particles; such electric charge prevents the particles from cohesion owing to electrostatic repulsion forces. This explains plasticizing effect. However, at the same time, adsorptive layer of plasticizing agent is water penetrative that leads to an increase of binder contact surface with water. As a consequence calcium sulfate solubility increases.

Plasticizing agent Melflux action mechanism is a little bit different. In presence of this agent gypsum paste plasticization is achieved owing to a steric effect. Molecules of this polymer adsorb on binder grains, besides they have side chains directed to water space preventing the binder particles from approaching each other. These hydrophobic chains repel water molecules from the surface of binder particles that probably leads to solubility decrease of the latter.

Earlier it was stated that at MGB curing period their milling fineness decreases by 9 – 10% and, as consequence, standard consistency of gypsum paste decreases by 10 – 12% as well [2]. However, in such a case, the setting time increases (Fig. 3). A binder produced at 180ºC (Composition No. 2) has short setting time as there is 11% of DH in it that acts as setting accelerator.

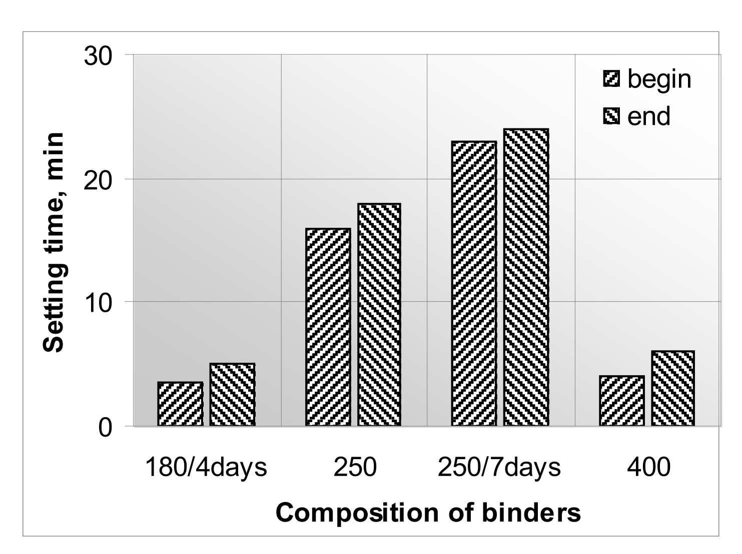


Fig. 3. Composition Influence on Gypsum Binder Setting Time

Composition of a binder produced at 400ºC includes a significant amount of IA that should not feature a hydration activity; however this binder demonstrates a sharp decrease of setting time and considerable increase of strength already towards the third day of hardening (Fig. 4). This can be explained, first of all, by that IA produced at 400ºC features high hydration activity because of defective structure of $CaSO_4$ caused by rearrangement of its crystal structure that is accompanied in a thermogram by an exothermal effect with 368ºC maximum. Besides, SA contained in the binder can act as an activator of IA hardening.

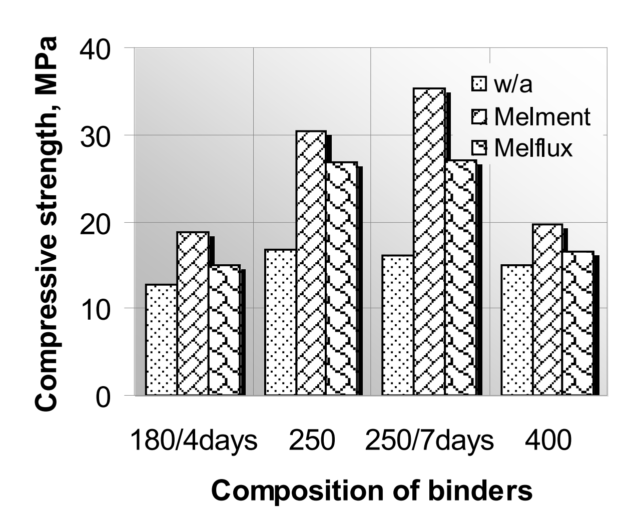


Fig. 4. Composition Influence on MGB Strength

MGB curing period during which SA is transferred into HH does not have a essential influence on strength that can be seen on the example of a binder produced at 250ºC (Fig. 4). Besides, towards 14 days of hardening MGB strength depends only to a small extent on their composition. Possibly it is related to high hydration activity of both SA that is contained in freshly burned binder and in secondary HH that is formed during binder curing as a result of a phase transfer of SA into HH.

Influence of plasticizing agents on construction and technical properties of multiphase gypsum binders was studied. Plasticizing agents Melment and Melflux demonstrate various water reducing effects and for the further study such amounts of plasticizing agents were chosen that could provide a similar water reducing effect of gypsum paste – equal to 10%.

Melflux in the amount of ~0.2% demonstrates a 10% reduction of gypsum paste standard consistency irrespective of a binder type. Melment results in the same reduction of standard consistency, however in the amount of 0.6 – 0.9%. So, for example, for the binder of Composition 2 a decrease of standard consistency from 0.55 to 0.45 is achieved at Melment concentration of 0.6%, however for the binder of Composition 5 the plasticizing agent amount is 0.9%.

Melment reduces setting time of all binders rather insignificantly that can be explained by the nature of this plasticizing agent. Melflux practically does not influence MGB setting time.

At a similar water reducing effect the plasticizing agents have various influence on MGB strength. In absolute terms Melflux has less effect on binder strength that is correlated with the results of gypsum stone liquid phase composition. This plasticizing agent slows down $CaSO_4$ solubility and, as a consequence, gypsum stone structure formation.

In comparison with Melflux plasticizing agent Melment enhances gypsum binder strength to a bigger extent. Besides the binders produced at 250ºC, irrespective of their curing time in presence of plasticizing agents, demonstrate considerably higher strength than the binders produced at 180 and 400ºC (Fig. 5).

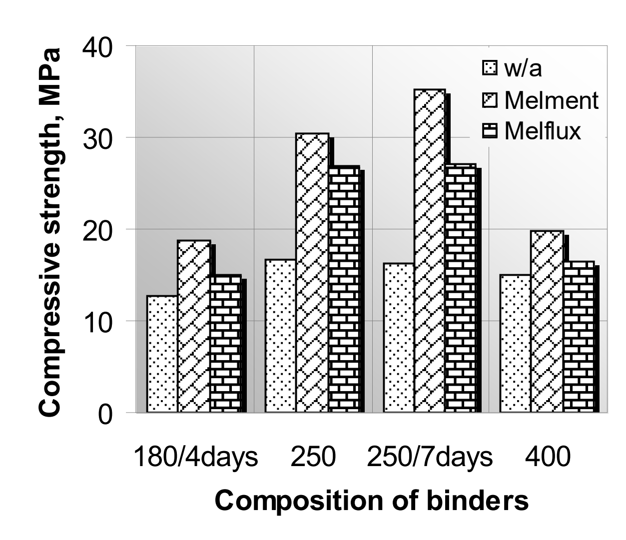


Fig. 5. Plasticizing Binders Influence on Strength of Gypsum Binders of Various Compositions. 14-day Hardening Time

Conclusion

The obtained results show that MGBs with a considerable amount of SA in their composition demonstrate high strength. This conformity remains and after curing of binders and after SA transfer into HH. Consequently, formation of SA in the course of low-burn gypsum binder production does not result in worsening of its properties.

Substantial differences in solubility of calcium sulfate hemihydrate and soluble anhydrite are not revealed. Addition of plasticizing agents of various natures into gypsum binder tempering water leads to variation of $CaSO_4$ solubility.

Plasticizing agents Melment and Melflux widely used nowadays when adsorbing on the surface of gypsum binder particles and its hydration products lead to variation of $CaSO_4$ solubility at hydration initial period. Notably that addition of Melment results in a higher over saturation in 'gypsum binder – water' system and formation of a strong stone.

For gypsum binders the most effective plasticizing agent is Melment. With addition of Melment the compression strength of gypsum binders increases towards the 14-th day of hardening by 50-100% depending on their phase composition.

Literature

[1] Бобров Б.С., Киселева Jl.В., Жигун И.Г. и др.: *Определение фазового состава строительного и высокопрочного гипса*, Строительные материалы 7 (1983), с. 23-24.

[2] Сычева Л.И., Амелина Д.В., Федорова В.В.: *Свойства многофазовых гипсовых вяжущих, полученных однократным обжигом и смешиванием*, Сухие строительные смеси 1 (2015), с. 35-38.

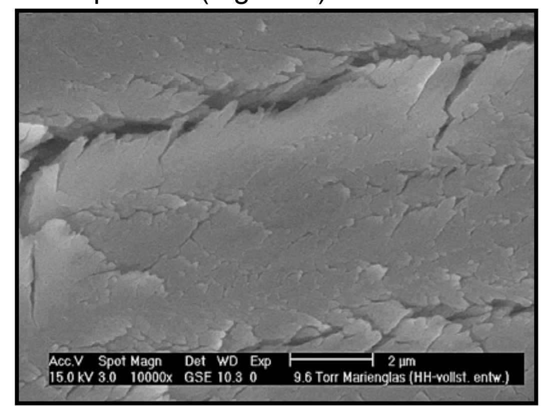
Authors:
Dr.-Eng., prof. Ludmila I. Sycheva lis@rctu.ru
Eng. Darja V. Amelina, Valerij V. Fyodorova

D. Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia
Geroev Panfilovtsev st., 20, korp.3
125480, Moscow

Garkavi M.S., Fischer H.-B., Buryanov A.F., Garkavi S.Z.

CRYSTALLIZATION OF GYPSUM DIHYDRATE IN THE MICROPORES OF PLASTER BINDER UNDER ARTIFICIAL "AGING" CONDITION

Quality stability of binder is very important currently. This is particular important for fast setting gypsum binder for fear of breaking the technological mode of production materials based on them. For producing the gypsum with improved construction and technical characteristics, it is expose to artificial "aging". The essence of this process lies in the partial hydration of gypsum binders when they are standing at different relative humidity. Thus, as a result of the hydration of soluble anhydrite and gypsum dihydrate formation, reducing of water requirement of gypsum binder and increase its strength are in evidence.
In the production of gypsum plaster (β-hemihydrate) internal and external structural defects with dimensions of order a few micro and nanometers are formed in the finished product (Figure 1).



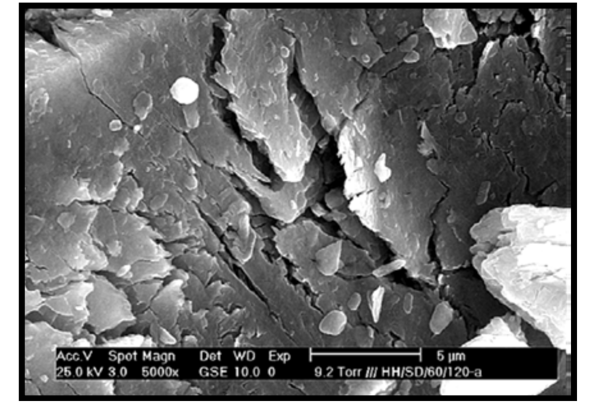


Figure 1. Microdefects of gypsum particles [1]

Under artificial "aging" this defects are "self-healed" by gypsum dihydrate crystals, which are formed by hydration of the particles of the original gypsum binder.
Two features are typical for the process of artificial "aging":
- Hemihydrate hydration occurs in case of the deficit of the liquid phase;
- Crystallization of dihydrate gypsum takes place in the limited value of micropores of original binder.
Under artificial "aging" of gypsum binder adsorption of water molecules on the surface and on the defects of gypsum particles occurs. When $\varphi \geq 0{,}8$, condensation of water vapor in the overactive field of particles (surface and internal defects) and ultrafine pores (cracks) are preferred. Depending on the relative humidity a liquid film of various thickness are formed in the hemi-hydrate particles (Figure 2).
Under conditions of high relative humidity ($\varphi = 1$) a liquid film thickness of about 90 microns are formed. Such film is dropping-liquid water (volume water). At the same time, when $\varphi = 0{,}8$ thicknesses of film are within 5.6…8.1 microns, and when $\varphi = 0{,}6$ the films have a thickness of 3 microns.
According to [2], the water film which are formed on the surface of the gypsum particles at $\varphi \leq 0{,}8$, have a high strength of about 25 MPa. In these films the water has properties close to the solid body. Therefore, moisture in the liquid film characterized by the properties of the bulk liquid and this can lead to changes in the mechanism of gypsum binder hydration at its "aging".

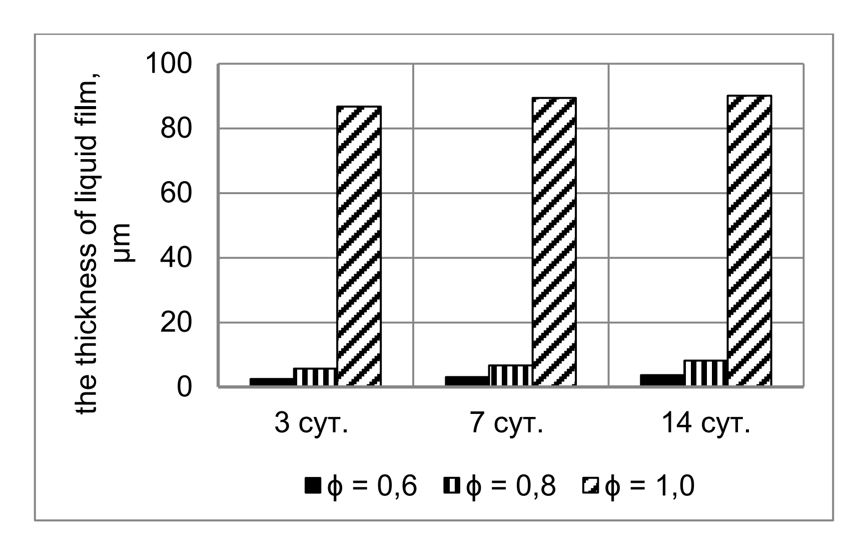


Fig. 2. The liquid film thickness on the particles of hemihydrate after "aging"

It can be assumed that topochemical or a mixed mechanism of hydration prevail at the relative humidity less than 80%. Through solution mechanism of hydration is predominant at 100% relative humidity. Due to changes in the hydration mechanism of hemihydrate during its aging, various modifications of hydrate calcium sulphate can be formed, which are differ from each other primarily in the lattice parameters and the chemical composition [3]. According to [4] under "aging" of gypsum, plate crystals of calcium sulfate $CaSO_4 \bullet nH_2O$ at n=1.86 ± 0.05 are formed. Such a variable chemical composition of the hydration products determines multistaging of its crystallization in the micropores and on the surface of the initial hemihydrate particles.

According to the generally accepted view, the crystallization process consists of two stages: nucleation and crystal growth. Nucleation becomes possible when a certain (critical) the degree of supersaturation of the solution by substance whose molecules involved in the formation of a new phase is reached. In [5] it was experimentally established that the crystal growth rate of CaSO4•2H2O from aqueous solution is a S-shaped function of supersaturation. With increasing supersaturation the growth rate of the crystal tends to limit, the presence of which can be interpreted as the adsorption inhibition of growth. Such inhibition remarkably appears only at high values of supersaturation, which are typical for small systems: micropores and microcracks. Consequently, such phenomenon can occur in relation to the process of artificial "aging" at a relative humidity less than 80%.

The formation of a new phase can carry by a heterogeneous mechanism herewith the substance condenses on the pre-formed surfaces (wallside of the pores and microcracks, foreign inclusions, nuclei of condensation). In the growth process the composition and structure of the crystals are changing. Each growing crystal captures nonequilibrium quantity of impurities, and structural growth defects are formed in its volume.

With the growth of gypsum microcrystals, two-dimensional clusters are formed and then these clusters coassemble in polymolecular layers. If the surface of crystal has a relief in the form of steps and "hills" of growth, then the hills and the steps can provide a local molecular contact of crystals on conditions of approach of crystal. Places of such contacts can be an active centers of outgrowths formation, which combine crystals to agglomerates (crystallizational bridges) under all value of enviroment supersaturation. In consequence of deposit of substance on the walls of the micropores and cracks, concentration gradient develops there, and the concentration has maximum at

defect's input, where the ourgrowths are formed. Agglutination of the outgrowth leads to formation of crystallizational bridge [4].
When the supersaturation degree is decreased, growth of gypsum dihydrate crystal, by joining two-dimensional nucleus, becomes energetically unfavorable. In this case, the crystal growth develops by a dislocation mechanism [3,6]. In this case in the process of incorporating of crystallizing substance in the growing crystal lattice, several crystals are formed from one crystal nucleus. This phenomenon is known as splitting of crystals [6]. It is due to the forming of secondary nucleus, which are arise on the surface of primary nucleus located on the walls of the microcracks. Consequently, a two-dimensional nucleation on its own substrate takes place. Primary nucleus of calcium sulfate crystals is faced to the solution by plane ($\bar{1}11$), as this plane grow by a two-dimensional nucleation mechanism [7]. Formation of secondary gypsum nucleus and its growth on the surface of the primary nucleus are until they cover the entire surface of microcracks fully and fill its volume (Figure 3).

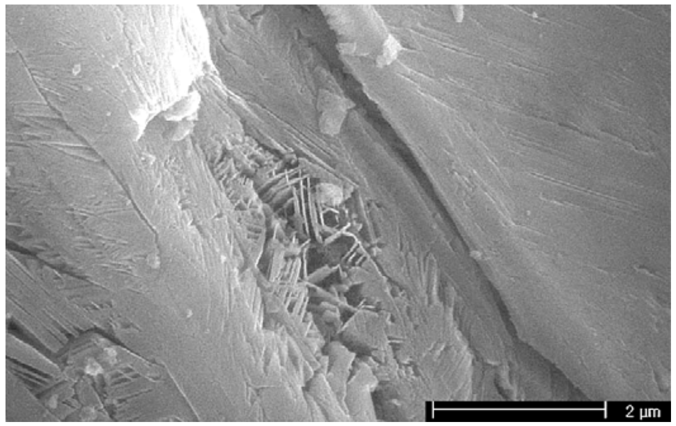


Figure 3. The crystals of gypsum dihydrate in the microcracks of hemihydrate particles

Such self-healing of hemihydrate particles microdefects accompanied by a decrease of the specific surface area of binder (Figure 4) and a reduction of its water requirement (Table 1).

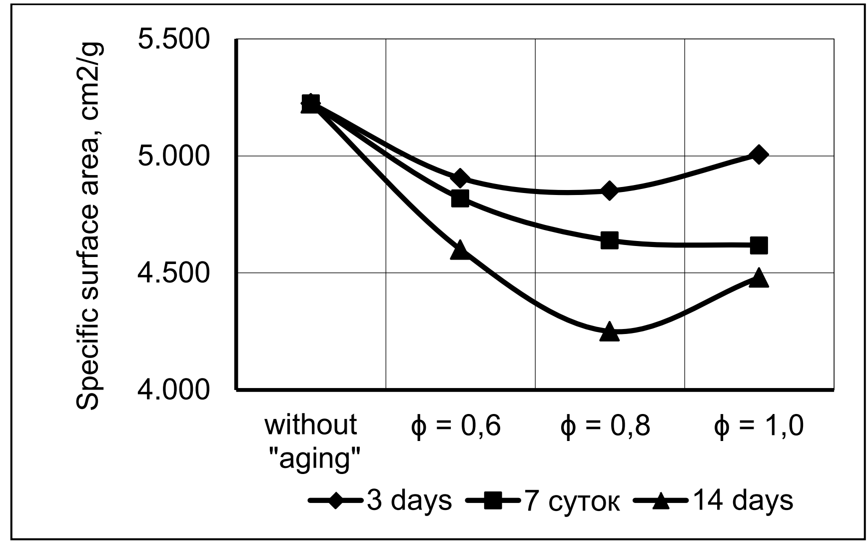


Figure 4. Changes of the specific surface area of gypsum binder in the process of artificial "aging"

Table 1. Changes in water requirement of gypsum binder after artificial aging in various conditions

Water requirement, %				
	Without artificial “aging”	3 days	7 days	14 days
φ = 0,6	56	56	52	49
φ = 0,8		52	49	49
φ = 1,0		59	56	52

The studies of the crystallization process of gypsum dihydrate in the micropores of gypsum binder under artificial aging shows perspective of use of the technological conversion in the production of gypsum materials.

References

[1] Garkavi M., Nekrasova S., Melchaeva O., Garkavi S., Fischer H.-B., Nowak S. Thermodynamic explanation of rational conditions of the "aging" of plaster binder. 18. ibausil. Internationale Baustofftagung. - Weimar, 2012. - P. 1-0741-0748

[2] Greg S., Singh K. Adsorption, surface area, porosity. - M .: Mir, 1984, -306 p.

[3] Polak A.F., Babkov V.V., Andreeva E.P. Hardening of mineral binders. - Ufa: Bash. Publishing House, 1990. - 216 p.

[4] Melikhov I.V. Physico-chemical evolution of the solid - M .: BINOM. Knowledge Laboratory, 2012. – 309 p.

[5] Severin A.V., Melikhov I.V., Komarov V.F. Adsorption inhibition of the growth of crystals of $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ from aqueous solutions // Crystallography. - 2009. – vol.54, №1. - p.164-170.

[6] Linnikov O.D. Kinetics and mechanism of the crystal growth of calcium sulfate when crystallization is on the surface of the heat exchange // Journal of Applied Chemistry. -1996. - T.69, №1. - p.89-93.

[7] Ustinov Y.V., Sivkov S.P., Barinov O.P., Sanzharovsky A.Y. Influence of various additives on the morphology of gypsum dihydrate crystals // Reporter of MSBU. - 2012. - №4. - p.140-144.

Prof. Dr.Sc.(Eng.) Mihail S. Garkavi
Eng. Svetlana Garkavi
Ural-Omega,PJSC,
Pr.Lenina,89/7
455037, Magnitogorsk,
Russia
mgarkavi@mail.ru
Dr.-Ing. Hans-Bertram Fischer
Bauhaus-Universität Weimar
Coudraystr. 11
99421 Weimar
hans-bertram.fischer@uni-weimar.de
Prof. Dr.Sc.(Eng.) Aleksander Buryanov
Moscow State University of Civil Engineering
26 Yaraslavskoe Shosse
129337, Moskow

Bekmanssurov M.R., Gordina A.F., Poljanskich I.S., Jakovlev G.I., Fischer H.-B.

Gipsverbundwerkstoffe, modifiziert mit Technogenultradisperszusatzmitteln

Einleitung

In gegenwärtigen Verhältnissen der steigenden ökologischen Gespanntheit wird das Problem einer rationellen Ausnutzung und effektiver Erhaltung der natürlichen Ressourcen zu einer der wichtigsten Aufgaben. Die Bedeutung der sekundären Rohstoffe für das Aufrechterhalten eines umweltfreundlichen Wirkungsgrades ist ziemlich hoch, insbesondere ist ihre Anwendung eine der notwendigen Bedingungen zum Durchsetzen der abfallarmen oder abfalllosen Technologien. Eine große Rolle spielen bei der Abfallverwertung verschiedene Baustoffe. Infolge der technischen Entwicklung und einer Verschlechterung der ökologischen Situation in dem Land erwirbt der technische Rohstoff eine immer größere Bedeutung im Bauwesen. Dazu gehören verschiedene Industrieabfälle und Nebenprodukte: metallurgische Schlacke, Boxitschlamm, Abfall aus Aufbereitungsanlagen, Asche und Aschenschlacke der Heizwerke, Kohleaufbereitungsabfälle, Sekundärpolymere, Holzverarbeitungsprodukte usw. Der Wohnbau und andere Bauarten fordern neue Materialien und Technologien auf, die eine hohe Wirtschaftlichkeit und kleine Energieintensität aufweisen und sich in der Qualität von den bestehenden Analogen nicht unterscheiden. Laut neuen Normschriften sollen sie auch umweltfreundlicher sein. Zu solchen Materialien zählt man Gipsbindemittel. Sie haben aber eine Reihe von Nachteilen: niedrige Wasserbeständigkeit, Kriechen unter Belastung, unzureichende Frostbeständigkeit [1]. Dieses Problem kann durch die Anwendung der mit Technogenultradisperszusatzmitteln modifizierten Verbundwerkstoffe auf Grundlage des Kalziumsulfats gelöst werden.
Bekannt sind verschiedene Verfahren zur Erhöhung der Festigkeitswerte und Wasserbeständigkeit der Gipsbindemittel mit Produktionsabfällen als Zusatzmittel.
Die Untersucher [2-4] haben bewiesen, dass die Modifikation der Gipsbindemittel mit Abfällen der Naßmagnetscheidung der Eisenquarzitschiefer (Naßmagnetscheidungsabfälle) und Siebrückstand nach der Zerkleinerung des Quarzitsandsteines bei der Einführung des Portlandzements effektiv ist. Die entwickelten Verbundwerkstoffe weisen die Druckfestigkeit bis auf 30 MPa und den Erweichungskoeffizient bis auf 0,8 auf.
Eine Reihe von Wissenschaftlern [5-7] haben wasserbeständige Gipsstoffe unter Anwendung der Abfälle aus der Metallindustrie (granulierte zermahlene Hochofenschlacke gemeinsam mit dem Kalk und aktiven Mineralzusatzstoffen) entwickelt. Angeboten wurde auch ein komplexes hydraulisches Zusatzmittel [8] ,das den Keramsitstaub, zermahlene Hochofenschlacke, Kalk und Superplastifikator enthält und mit dessen Einführung die Bildung einer dichten, festen und wasserbeständigen Struktur des Kunststeines erreicht wird.
Die Untersuchung der Eigenschaften und Struktur des Gipssteines bei der Einführung des frischauserwählten metallurgischen Gichtstaubes [9-11] hat die Effektivität dieses Modifiziermittels, das zur Steigerung der technischen Charakteristika der Bindemittel führt, gezeigt. Der Einfluss dieses Zusatzmittels auf die Struktur und Eigenschaften der Verbundwerkstoffe auf Grundlage des

Kalziumsulfats bei einer längeren Aufbewahrung des Metallstaubs wurde allerdings nicht untersucht.
Die obengenannten auf die Steigerung der physikalisch-technischen Parameter der Gipsverbundwerkstoffe gezielten Untersuchungen analysierend kann man schließen, dass die Modifikation der Gipsmatrizen mit Technogenfeindisperssystemen eine der aussichtsreichen Richtungen auf diesem Gebiet ist.

Materialien und Untersuchungsverfahren

Als Bindemittel wurde ein normalerweise aushärtender Gips des mittleren Mahlgrades Marke G-4 aus dem Unternehmen GmbH „Prikamskaja gipsowaja kompanija“ (Stadt Perm) mit dem GOST 125-79 eingesetzt.
Als Ultradisperszusatzmittel wurden Gichtstaub, Metakaolin und granulierte Hochofenschlacke angewendet. Der Gichtstaub ist Abfall des Eisenhüttenbetriebs AG „Ishstahl“ (Stadt Ishewsk). Bei der Untersuchung wurde ein Zusatzmittel gebraucht, das unter normalen Bedingungen mehr als ein Jahr aufbewahrt wurde. Die Dispersionsanalyse des Technogenzusatzmittels hat gezeigt, dass die Teilchengröße im breiten Bereich von 0,1 bis 100 mkm liegt (Bild 1).

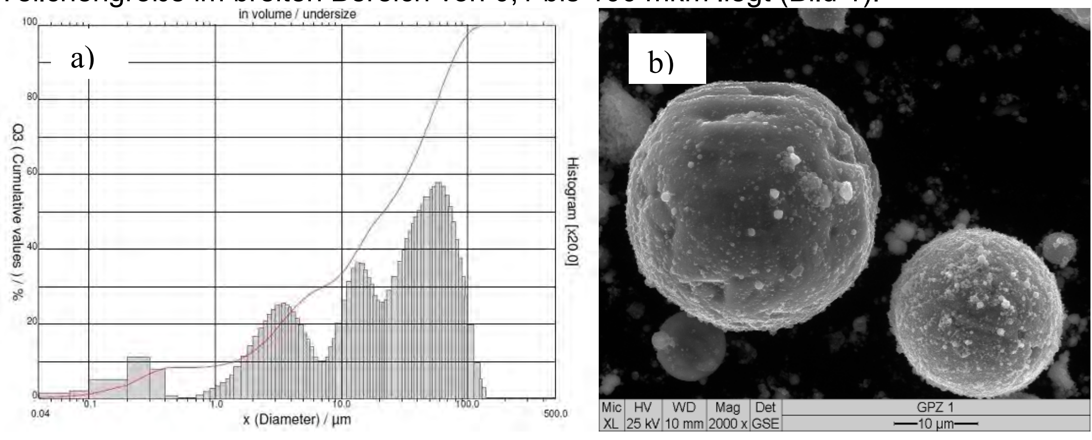


Bild 1: Die Dispersionsanalyse des Metallstaubs (a), Mikrostruktur des Ultradisperszusatzmittels (b)

Die Röntgenspektralanalyse der chemischen Zusammensetzung des metallurgischen Gichtstaubs hat gezeigt, dass die Zusammensetzung des Zusatzmittels folgende Metalloxide enthält: Eisenoxid (III)Fe_2O_3 – 54%, Magnesiumoxid (MgO) -14%, Kalziumoxid (CaO)-12%, Siliziumoxid (SiO_2) -6%. Als Beimischung (1-2 %) sind Oxide von Chrom(III), Aluminium, Mangan und Zink enthalten.
Bei der Untersuchung wurde Metakaolin des Betriebs „SINERGO“ (Stadt Magnitogorsk) mit der Mittelgröße der Partikeln 50 mkm angewendet, das aus dem Gemisch der amorphen Tonerde und Kieselerde praktisch in gleichen Mengen bestand: Massebetrag von Al_2O_3 – 39-44%, SiO_2 - 53-55%. Die Metakaolinpartikeln haben eine Lamellenform mit der hohen spezifischen Oberfläche.
Außerdem wurde als Ultradisperszusatzmittel granulierte Hochofenschlacke der GmbH „Metschel-Materialien“ (Stadt Tscheljabinsk) mit dem Gehalt von CaO - 41,6% und SiO_2 -38,9% eingesetzt. Die mittlere Größe der Hochofenschlacketeilchen betrug 10-14 mkm.

Für die Aufbereitung der Gipsmuster wurden standardisierte Stahlformen mit Größen 40x40x160 mm angewendet. Die Gipsmuster lagerte man in den Formen innerhalb von 20-30 min, wonach sie auf die Festigkeit mechanisch geprüft wurden. Die Muster wurden bei der Temperatur 20° C innerhalb von 14 oder 28 Tagen bei der normalen Feuchtigkeit aufbewahrt.
Die Muster prüfte man auf die Festigkeit auf einer hydraulischen Presse PGM-100 mit der zulässigen Belastung von 100 kH und Belastungsgeschwindigkeit 0,5 MPa/sek entsprechend den Anforderungen [9]. Als Endergebnisse galten mittlere Werte, berechnet infolge der drei erfolgreichen Abmessungen.
Die Mikrostruktur der Muster wurde mit Hilfe der Mikroskope Phenom G2 Pure, XL 30 ESEM und JSM 7500 „JEOL" unter Anwendung der beschleunigenden Spannung von 4 kV und maximaler Vergrößerung bis auf das 20 000fache untersucht. Die scannende Differentialkalorimetrie wurde auf dem Gerät DSC/TGA-1 der Firma Mettler Toledo durchgeführt, aufgenommen wurde im Temperaturenbereich von 60-1100°C bei der Aufwärmungsgeschwindigkeit des Musters 10 °C/min.

Ergebnisse und Analyse
Physikalisch-mechanische Prüfungen

Auf dem Bild 2 sind die Ergebnisse der mechanischen Prüfung des Gipsbindemittels nach 28 Tagen mit dem Gehalt des Metallstaubes 0-3% von der Masse des Bindemittels dargestellt. Unter Anwendung des Ultradisperszusatzmittels in der Menge von 0-1% sind keine irgendwelche wesentliche Festigkeitsänderungen aufgetreten. Der Druckfestigkeitszuwachs – um 30% und Biegefestigkeitssteigerung - um 15% sind beim Gehalt des Zusatzmittels in der Menge von 1,5% von der Masse des Bindemittels zu beobachten. Es ist anzunehmen, dass das Zusatzmittel einen strukturierenden Einfluss auf die Matrize des Gipsverbundwerkstoffes ausübt, indem es zur Bildung eines dichten und festen Steines mit der erhöhten Oberfläche der Zwischenphasenkontakte beiträgt. Doch beim Gehalt des Zusatzmittels in der Menge von mehr als 2% ist eine allmähliche Herabsetzung der mechanischen Werte zu beobachten. Der Modifikator tritt in diesem Fall als Beimischung auf, die beim Aushärten des Verbundwerkstoffes zur Bildung einer geschwächten Gipsmatrize auf der Oberfläche der Zusatzmittelteilchen führt.

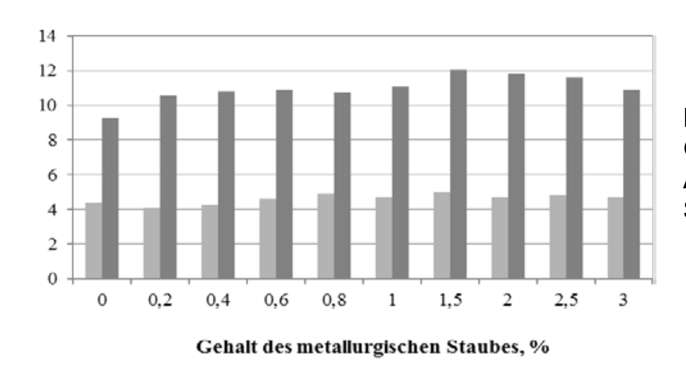


Bild 2: Festigkeit des Gipsverbundwerkstoffes unter Anwendung des metallurgischen Staubes im Alter von 28 Tagen

Die Ergebnisse der physikalisch-mechanischen Untersuchungen der Gipssteinmuster (deren Alter 14 Tage des Aushärtens unter normalen Bedingungen ausmacht) haben gezeigt, dass Metakaolin in der Zusammensetzung des

Bindemittels Festigkeitswerte der Stoffe um 15 % im Vergleich zum Kontrollmuster steigern lässt. Das Diagramm auf dem Bild 3 zeigt einen optimalen Gehalt des Zusatzmittels in der Zusammensetzung des Bindemittels - 10 %. Die Zusammensetzungen mit dem Metakaolingehalt übersteigen in der Festigkeit die Kontrollzusammensetzungen des Gipssteins ohne Füllmittel, es steigt auch wesentlich die Mitteldichte, die Porosität nimmt ab. Dies ist wahrscheinlich durch die Intensivierung der Neubildungsprozesse hervorgerufen, wodurch eine dichtere und festere Struktur erscheint.

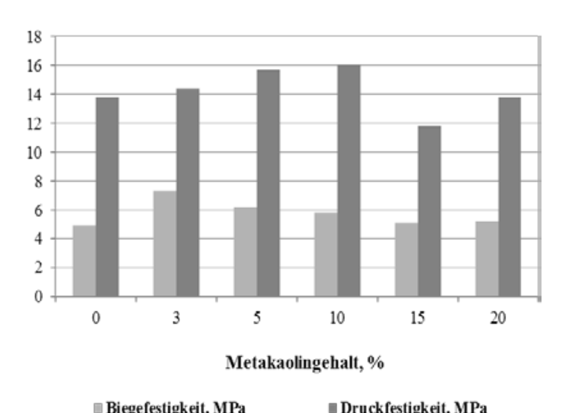


Bild 3: Festigkeitswerte des Gipsbindemittels unter Anwendung des Metakaolins

Die Ergebnisse der Festigkeitsuntersuchung der Gipsverbundwerkstoffe im Alter von 14 Tagen haben gezeigt, dass die Hochofenschlacke in der Zusammensetzung des Bindemittels die Festigkeitswerte der Materialien um 35 % im Vergleich zu dem Kontrollmuster steigern lässt. Aus dem Diagramm (Bild 4) ist ersichtlich, dass der optimale Prozentgehalt des Zusatzmittels im Gipsbindemittel 1% beträgt. Es ist anzunehmen, dass die Verbesserung der mechanischen Kennziffern mit der Sulfataktivierungµµ der Schlackenkomponenten [5,7] zusammenhängt, die die zusätzlichen Verbindungen zwischen Gipskristallen ermöglichen.

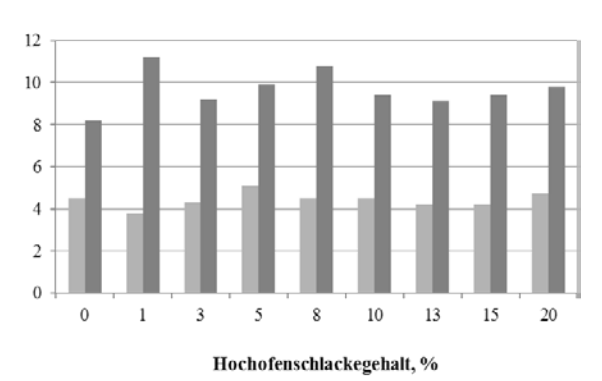


Bild 4: Abhängigkeit der Festigkeitsparameter des Gipsverbundwerkstoffes von der Einführung der Hochofenschlacke im Alter von 14 Tagen

Für die zu untersuchenden Gipsverbundwerkstoffe waren die Wasserbeständigkeitsparameter bestimmt: Wasseraufnahme und Erweichungskoeffizient. Die Wasseraufnahme ändert sich um ein geringes und macht für das Kontrollmuster 31,9 %, für die modifizierten Muster: bei der Einführung von 1,5 % des metallurgischen Staubes – 31,4 %, bei 10% Metakaolin – 29,6 %, bei 1 % Hochofenschlacke – 29,4 % aus. Bei der Zunahme des Ultradisperszusatzmittelgehalts wird der Erweichungskoeffizient des Gipssteines ein wenig niedriger und macht für das Kontrollmuster 0,4, für die modifizierten

Zusammensetzungen: bei der Einführung von 1,5 % des metallurgischen Staubes – 0,37, bei 10% Metakaolin – 0,35, bei 1 % Hochofenschlacke –0,46 aus.

Untersuchung der Struktur und Zusammensetzung von Verbundwerkstoffen

Für die Erklärung der physikalisch-mechanischen Untersuchungsergebnisse wurde eine physikalisch-chemische Analyse der Verbundwerkstoffmuster auf Grundlage des Kalziumsulfats bei einem optimalen Zusatzmittelgehalt durchgeführt. Auf den Derivatogrammen der Muster (Bild 5) kann man im Temperaturenbereich von 100 bis 200°C den doppelten endothermen Effekt beobachten, der mit der Entfernung des Kristallisationswassers (1,5H_2O) zu tun hat, bei 350-450°C - den exothermen Effekt, verbunden mit der Umgestaltung des Anhydritkristallgitters ($CaSO_4$), sowie einen endothermen Spitzenwert bei der Temperatur 700-800°C, was mit der Zersetzung des Kalziumkarbonats ($CaCO_3$) zusammenhängt.

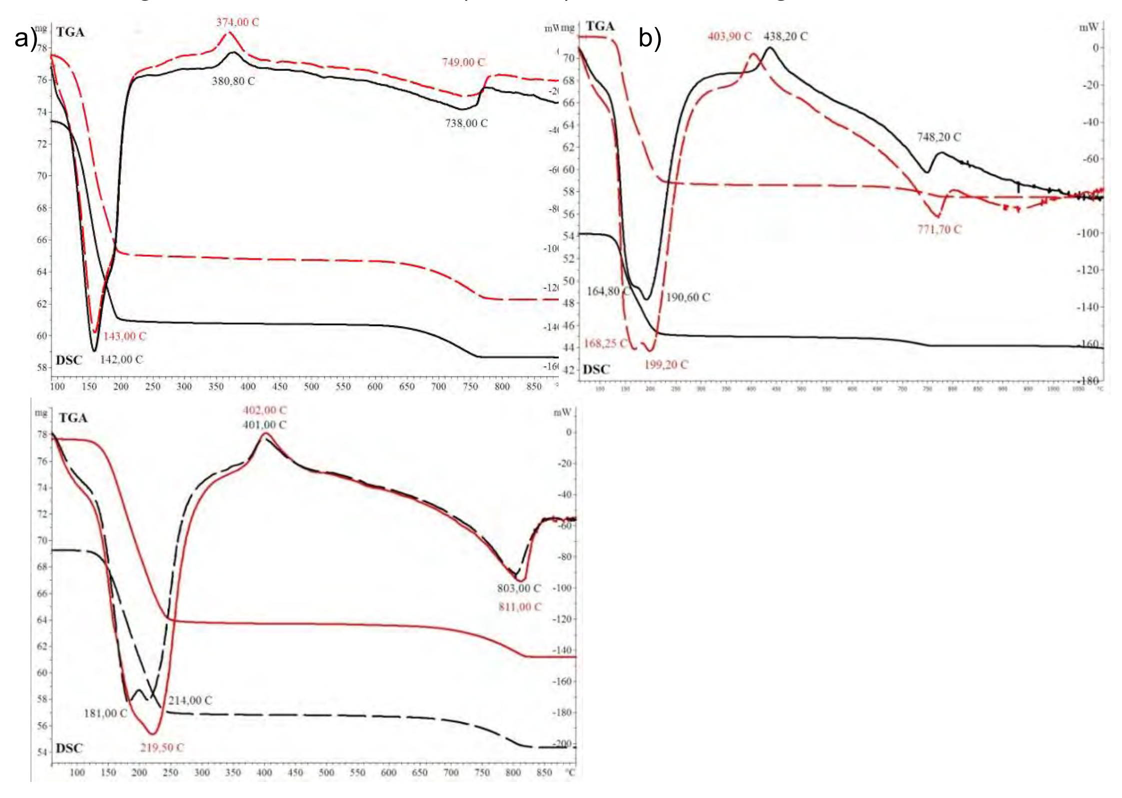


Bild 5: Derivatogramme der Gipsmatrize:
a)Das Kontrollmuster (ununterbrochene Linie); das Muster mit dem 1,5% Gehalt des metallurgischen Staubes (punktierte Linie),
b)Das Muster mit dem 10% Gehalt des Metakaolins (punktierte Linie),
c)Das Muster mit dem 1% Gehalt der Hochofenschlacke (punktierte Linie)

Auf dem Spektrum des modifizierten Musters ist die Verschiebung des Temperatureffekts seitens niedrigeren Temperaturen zu beobachten. Die Spitzenintensität wächst, was mit der Umgestaltung der Gipsneubildungen verbunden ist. Dies bestätigt auch der allgemeine Massenverlust der Kontrollmuster, deren Masse um 9 -15% weniger als bei den modifizierten ist.

Das Ergebnis der scannenden Differentialkalorimetrie hat also bestätigt, dass die Modifizierung des Gipsbindemittels mit den Schlackenzusatzmitteln effektiv ist.

Mikrostruktur der Verbundwerkstoffe auf Grundlage des Kalziumsulfats

Bekannt ist, dass die Festigkeit eines Materials nicht nur durch die Anzahl der Kristallhydrate ,sondern auch durch die Festigkeit und Anzahl der Kontakte dazwischen bestimmt wird [12].
Die Mikrostrukturanalyse der Muster ohne Zusatzmittel hat gezeigt (Bild 6 a,b), dass in der Struktur der Gipsmuster Prismenkristalle überwiegen, die sich in dem Matrizenvolumen in einem chaotischen Zustand befinden, 10 µm lang sind und im Querschnitt 1 µm erreichen. In diesem Fall bildet sich eine Struktur mit erhöhter Porosität, die zur Abnahme der mechanischen Festigkeit der Muster führt. Beim Zusetzen des metallurgischen Staubes dominieren Prismenkristalle verschiedener Größe, es gibt auch größere Blockstrukturen (Bild 6 c). Bei der größeren Vergrößerung (Bild 6 d) sind auch Einschlüsse einer Amorphphase zu merken, die die Struktur zusätzlich verbindet.

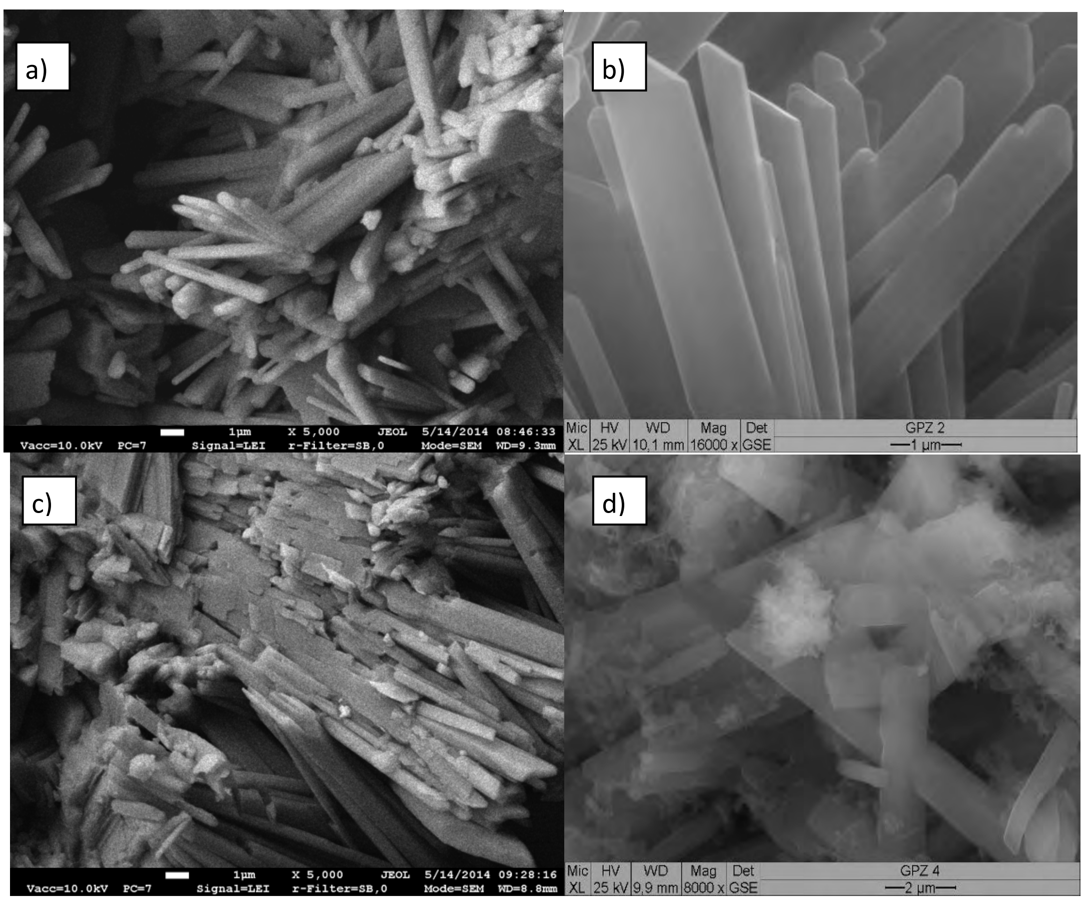


Bild 6. Mikrostruktur der Gipsmatrize: a) ohne Zusatzmittel bei der 5000facher Vergrößerung, b) ohne Zusatzmittel bei der 16000facher Vergrößerung, c) mit dem metallurgischen Staub bei der 5000facher Vergrößerung, d) mit dem metallurgischen Staub bei der 8000facher Vergrößerung

Beim Zusetzen des Metakaolins (Bild 7 a) überwiegt die Lamellenform der Kristalle, die die umfangreichen Verwachsungsflächen bilden. Die Struktur der mit der

Hochofenschlacke modifizierten Gipsmatrize (Bild 7 b) wird dichter, die Porenanzahl ist weniger, die Zwischenphasenoberfläche wird größer, was auf die Festigkeit des Gipsmusters positiv auswirkt.

Bild 7: Mikrostruktur der Gipsmatrize: a) mit Metakaolin, b) mit der Hochofenschlacke

Beim Zusetzen der Ultradisperszusatzmittel entstehen außer der Kristallstruktur wahrscheinlich auch Voraussetzungen für die Bildung der Amorphstrukturen, die in den Zwischenphasenschichten erscheinen und Kristallhydratbildungen zusätzlich verbinden.

Schluss

Beim Zusetzen der Technogenultradisperszusatzmittel in die Gipsmatrize entstehen günstige Voraussetzungen für die Hydrat- und Strukturbildung. Gleichzeitig steigen die Festigkeitscharakteristika des Gipssteins bis auf 30% beim Zusetzen des metallurgischen Staubes, bis auf 15 % beim Zusetzen des Metakaolins, bis auf 35 % beim 1% Gehalt der granulierten Hochofenschlacke. Der angegebene Effekt entsteht infolgedessen, dass die Zusatzmittel die Strukturierungsprozesse in der Matrize auf Grundlage des Kalziumsulfats stimulieren. Es ändern sich die Morphologie und Kristallgröße, die Zwischenphasenoberfläche nimmt zu, was die mechanischen Werte infolge der Entstehung einer dichten Struktur der Gipsmatrize steigern lässt.

Literatur

[1] Schischkin A.W., Sementowski J.W. Mineralrohstoffe. Gips und Anhydrit: Nachschlagebuch. Moskau: M. Geoinformmark,1998.

[2] Lessowik W.S. Bildung der Gipsverbundwerkstoffstruktur unter Berücksichtigung der Rohstoffherkunft. 18. Ibaus. Internationale Baustofftagung. Weimar, 2012, S.1117-1125.

[3] Lessowik W.S., Tschernyschewa N.W. Zusammengesetzte Gips binde mittel unter Anwendungvomtechnogenen Rohstoff: 1.WEIMARER GIPSTAGUNG, Weimar Gypsum Conference. 30-31 Marz 2011.S..407-416.

[4] Lesovik, V.; Fischer, H.-B.; Tschernyschova, N Gipskompositeim System ‘Mensch – Werkstoff – Lebensraum‘: 2.WEIMARER GIPSTAGUNG, Weimar Gypsum Conference. 26-27 Marz 2014. S. 39-44.

[5] Budnikov P.P. Gips und seine Anwendung. Moskau: Gosstrojisdat, 1943. S. 373

[6] Bulytschew G.G. Mischgips. Herstellung und Anwendung im Bauwesen. Moskau,1952. S.134

[7] Wolshenski A.W., Rogowoj W.I., Stambulko W.I. Gipszement- und Gipsschlackenbindemittel. Moskau: Staatlicher Verlag der Bau-, Architektur- und Baustoffeliteratur, 1960. S.168

[8] Chaliullin M.I., Gaifullin A.R. Trockene Putzgemische auf Grundlage des Gipsbindemittelverbundwerkstoffes erhöhter Wasserbeständigkeit der Bestandteile. Nachrichten der Kas.GASU, 2010, Nr.2, S.292-296.

[9] A.F.Gordina, Y.V. Tokarev, G.N. Pervushin, A.F. Buryanov. Calsium sulfate-based compositions modified with superdiapersed additives. Sammelband der 18. Internationalen Baustofftagung, Weimar, 12.-15. September 2012. Band 1. S. 0733-0740.

[10] Gordina.A.F., Chasejew D.R., Kerene J, Jakowlew G.I., Majewa I.S. Verbundwerkstoffe erhöhter Wasserbeständigkeit auf Grundlage des Kalziumsulfats // Sammelband der VI. Internationalen wissenschaftlich-praktischen Konferenz „Effektivitätssteigerung der Herstellung und Anwendung der Gipsstoffe und -erzeugnisse“. Perm, 2012. S.192-196.

[11] Chasejew D.R., Gordina A.F., Majewa I.S., Jakowlew G.I., Burjanow A.F. Einfluss der Technogendispersabfälle auf die Struktur und Eigenschaften der Verbundwerkstoffe auf Grundlage des Kalziumsulfats. Baustoffe, Nr.6, 2011. S.6-7.

[12] GOST 23789-79. Gipsbindemittel. Versuchsverfahren. Moskau: Verlag der Normschriften, 1987 S. 8

[13] Sytschew M.M. Aushärten der Gipsbindemittel. Moskau: Strojisdat, 1974. S.191

Ansprechpartner

Dr. Jakowlew Grigoriy jakowlew@udm.net
Dr. Polijanskich Irina irina_maeva@mail.ru
Gordina Anastasya afspirit@rambler.ru
Bekmanssurov Milan Milan181@yandex.ru

Ishewsker Staatliche Technische Universitat Kalashnikow
Studentscheskaya str. 7
426069 Ishewsk

Dr.-Ing. Hans-Bertram Fischer hans-bertram.fischer@uni-weimar.de
Bauhaus-Universität Weimar
Coudraystr. 11
99421 Weimar

Khaliullin, M.I., Rakhimov, R.Z., Gayfullin, A.R.

Concretes based on no-clinker composite gypsum binder with enhanced water resistance

1. Introduction

One of the urgent problems to further sustainable development of the production of building materials is to reduce energy consumption in the production of construction products and the reduction of harmful emissions.

Production of Portland cement, which is the main mineral binder in the production of construction products in our country, is a very energy consuming process. For example, to produce 1 ton of Portland cement the total costs of fuel and energy are equal to 215 kg of conventional fuel.

In addition, the manufacture of Portland cement is associated with significant amounts of gaseous products released into the atmosphere. In particular, over 7% of the total volume of carbon dioxide (which is formed during industrial activities of mankind and which is causing the greenhouse effect) goes into the environment as a result of cement plants operation around the world.

To produce 1 ton of another widely used mineral binder – construction lime, we need to spend about 204 kg of conventional fuel, which generates about 223 m^3 of carbon dioxide.

As a result, production of basic binder for gypsum building materials and products – gypsum plaster, has a relatively low energy consumption and ecological compatibility. Fuel consumption for the production of gypsum is 4.6 times less than for the production of Portland cement. The chemical process of the gypsum plaster production during gypsum rock firing is associated with the release of water vapor only, which is environmentally friendly.

Production of gypsum building materials, gypsum concrete in particular, has lower cost and energy consumption compared to cement concretes (4 and 5 times respectively), small investment and metal specific quantity of the equipment (2 and 3 times, respectively) and forms turnover during the production of the items accelerates 10-15 times as much.

However, at present time the range of application of gypsum building materials and products in connection with their little durability and water resistance is significantly inferior to the similar materials based on Portland cement. Basically, gypsum materials and products are used indoors with dry and normal humidity conditions.

One of the most effective ways to increase water resistance and durability of gypsum building materials are composite gypsum cement, gypsum slag and gypsum lime binders with pozzolanic additives proposed by V.A. Volzhenskiy and other researchers in the mid-twentieth century [1-2]. Industrial waste such as milled blast furnace slag, fly ash, crushed glass, microsilica and etc. are widely used as components of such binders.

Further A.V. Ferronskaya, V.F. Korovyakov and other researchers have developed composite waterresistant gypsum binders [3-7].

No-clinker composite gypsum binders with enhanced water resistance using integrated hydraulic additives have been developed in the works that were performed by the authors of this article earlier. Lime and tonnage industrial waste - milled blast furnace slag and expanded clay dust (compositional gypsum lime expanded clay binder (CGLECB) and compositional gypsum lime expanded clay slag binder (CGLECSB)) are mineral components of the additive [4]. Furthermore, superplasticizer was added into the binder composition during its preparation.

The aim of this research is to develop structures and study basic physical and technical properties of fine-grained and heavy gypsum concretes on the basis of the obtained no-clinker composite gypsum binders with enhanced water resistance.

2. Experimental program

2.1. Raw Materials

Silica sand was used as fine aggregate in the manufacture of fine and heavy gypsum concretes. It has the following characteristics: bulk density is 1552 kg/m^3; real density is 2650 kg/m^3 , granulometric composition of the sand meets the requirements of the GOST 8736-93, gradation factor is 2,6; content of dust and clay particles is 1,2 %; porosity is 42 %; maximum grain size is 2.5 mm.

Carbonate broken stone was used as coarse aggregate in the manufacture of heavy gypsum concretes. It has the following characteristics: bulk density is 1300 kg/m^3; real density is 2500 kg/ m^3, the average density is 2150 kg/m^3, broken stone brand by durability is 300, water absorption by weight is 7.5 %, maximum size is 20 mm, granulometric composition is 5-10 mm – 96 %, 10-20 mm – 4 %.

The calculation of heavy and fine-grained gypsum concretes composition based on no-clinker composite gypsum binders of various grades by density was carried out in accordance with the procedure described in the research [3].

Indicators of porosity of the artificial stone obtained during solidification of no-clinker composite gypsum binder with enhanced water resistance were determined in accordance with the GOST 12730.0-12730.4.

Determination of the relative deformation and changes in the strength of samples of artificial gypsum stone based on composite gypsum lime expanded clay binder and composite gypsum lime expanded clay slag binder were made on samples – prisms with 40x40x160 mm size made of paste binder with normal density in accordance with the GOST 24544.

To determine the basic physical and technical properties of the gypsum concretes samples with cube shapes and of 100x100x100 mm size were made. Concrete strength test was carried out in accordance with the GOST 10180. Frost resistance test of the concrete was carried out by basic approach according to the GOST 10060.0-10060.1. The determination of the concrete softening coefficient under the conditions of

samples storage during the tests was carried out under technical conditions 21-0284757.

Methods of X-ray diffraction analysis using X-ray diffractometer D8 ADVANCE of «Bruker» corporation; integrated differential thermal analysis using synchronous thermoanalyzer STA 409 PC of «NETZSCH» company; electron microscopy using an electron microscope REMMA-202M PA «Elektron» were used in the research.

3. Results and discussion

Binders taken to develop concrete mixtures have the following characteristics of properties (see Table 1).

Tab. 1:
Physical and mechanical properties of no-clinker composite gypsum binders

Binder	Normal density,%	Setting time, min.-sec.		Ultimate compressive strength, MPa	Softening coefficient
		Start	Finish		
CGLECB	34	8-00	12-00	17.1	0.67
CGLECSB	34	8-10	13-10	31.2	0.96

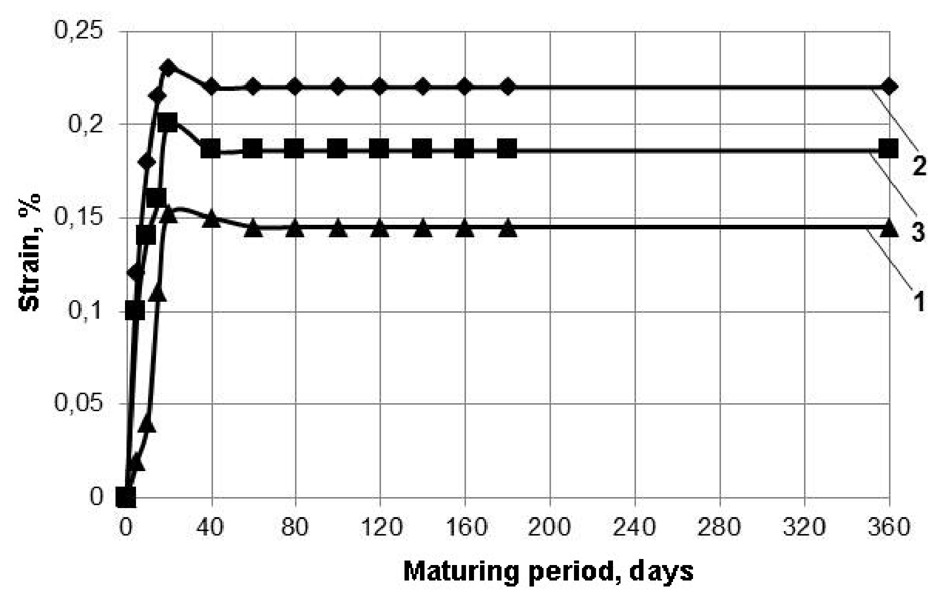
Retarding agent additive – citric acid was added into the composite gypsum binder during the preparation of gypsum concrete. Citric acid is produced at the LLC "Citrobel" (Belgorod).

Retarding agent additive increased the setting time for CGLECB and CGLECSB: setting time start - up to 52 minutes and 77 minutes and the setting time end – up to 76 minutes and 124 minutes respectively.

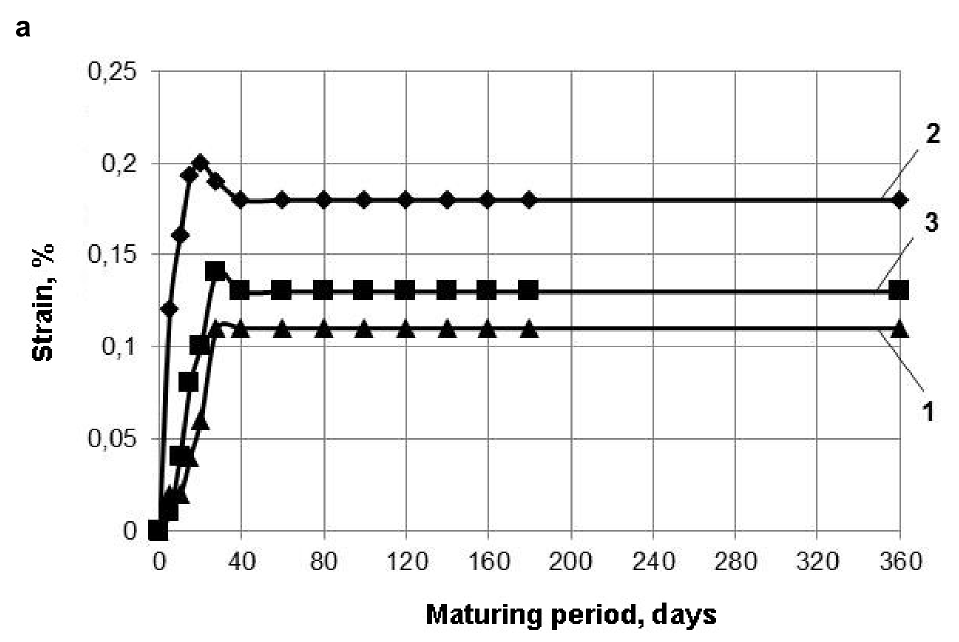
The obtained binders have the following physical and technical characteristics: samples tested under the technical conditions 21-0284757-1 have a compressive strength at 28 days (marks) from 10 to 30 MPa, softening coefficient rate is from 0.8 to 0.96. Artificial stone based on the developed no-clinker composite gypsum binders has a compressive strength from 1.5 time to twice as much higher and softening coefficient is 3 times higher, compared to no additive gypsum plaster. Studies have shown that the introduction of optimal amounts of milled expanded clay dust and granulated blast furnace slag, together with lime and superplasticizer into the composite gypsum binders during the maturing process of the binders provides pore filling of the stone by the obtained low basic calcium hydro silicates and a denser and fine-grained structure is formed. Compared with the samples obtained during solidification of the original gypsum plaster artificial stone based on CGLECB and CGLECSB and of 28 days of normal curing has a decrease: in total porosity, by 10 and 21.5 % respectively, volume of open pores by 15.4 and 21 % respectively. There is an increase in the proportion of closed pores to the total pore volume by 6.38 and 19.84 % as well as average pore size decreasing at a greater homogeneity of their size distribution. Increased strength and water resistance of the developed no-clinker composite gypsum binders with enhanced water resistance result from changes in the structure of the pore space during formation of the increased volume of water resistant new growths at maturing process of artificial stone based on CGLECB and CGLECSB. This is confirmed by research data of mineralogical composition of the artificial stone based on CGLECB

and CGLECSB and by methods of differential thermal analysis, X-ray diffraction and electron microscopy [4].

Researches of mineralogical composition of the artificial stone based on CGLECB and CGLECSB at long maturing time have shown growth discontinuance of ettringite amount, which is an essential factor in ensuring durability of artificial stone. This is confirmed by studies of changes in linear deformation and strength characteristics of artificial stone based on CGLECB and CGLECSB during long maturing under different conditions, which are given, in Abb. 1 and 2, respectively.



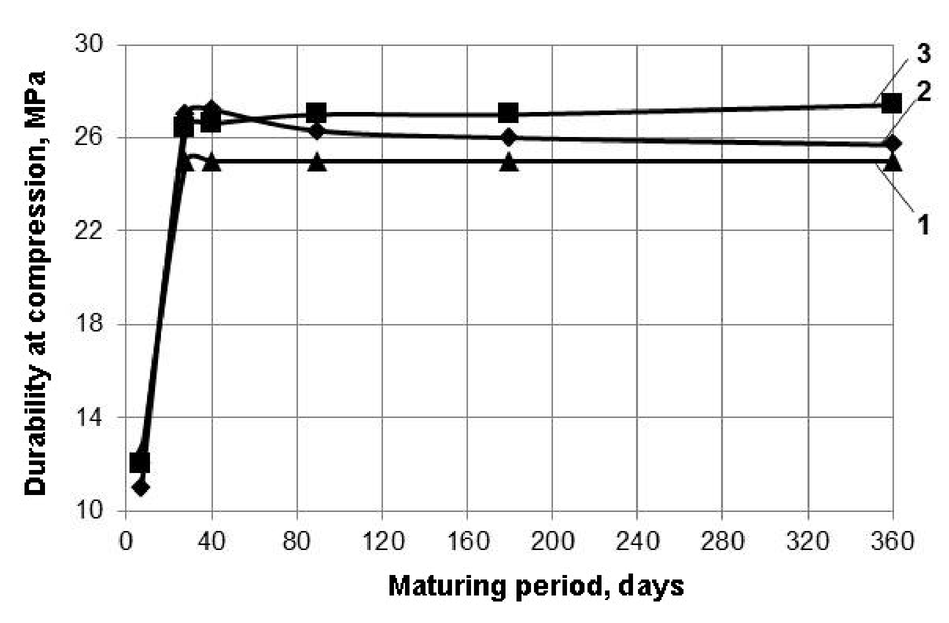
a



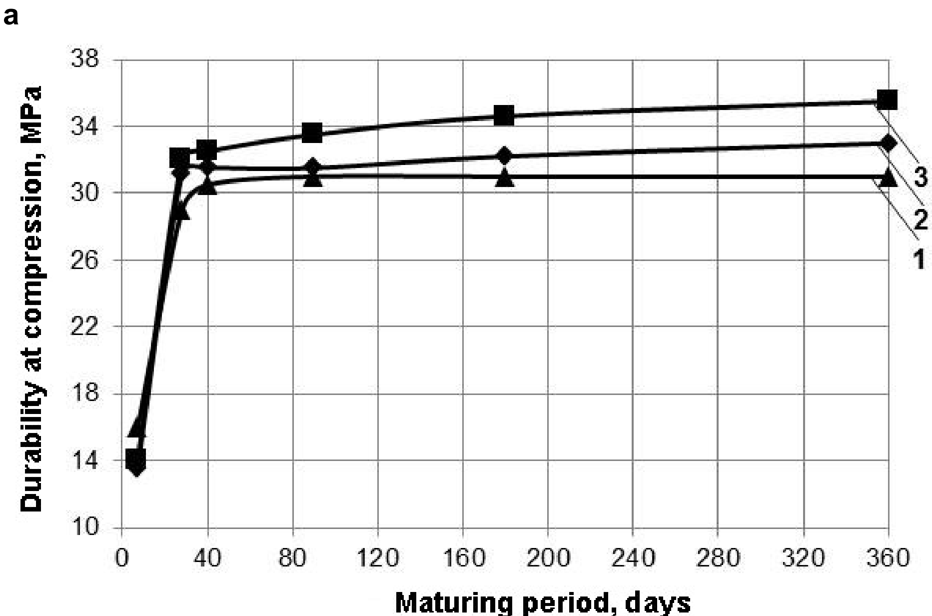
b

Abb.1: Changes in deformation of artificial stone samples based on CGLECB (a) and on CGLECSB (b) during long maturing under different conditions:
1 – air-dry conditions; 2 – aqueous conditions;
3 – normal humidity conditions

Research results presented in Abb. 1 show the development of enlargement deformations, which is characteristic of the initial period of composite binders maturing. After 2 or 3 days period, enlargement process slows down and further stabilization of deformations can be observed. For all the above-mentioned storage conditions deformations become stable at a period of 28-40 days. For samples of artificial stone based on CGLECB deformation ration at 12 months hydraulic setting is 0.22 % and at air setting is 0.145 %.



a



b

Abb.2: Changes in durability of artificial stone samples based on CGLECB (a) and on CGLECSB (b) during prolonged maturing under different conditions:
1 – air-dry conditions; 2 – aqueous conditions;
3 – normal humidity conditions

Abb. 2 shows the results of durability changes at a compression of artificial stone based on CGLECB and CGLECSB during prolonged maturing under air-dry conditions, normal humidity conditions (at a relative air humidity of 85-90 % and a temperature of 20-22 ^{0}C) and aqueous conditions.

The analysis data shown in Abb. 2, obtained during the test of artificial stone samples based on CGLECB and CGLECSB with prolonged maturing under different conditions shows the following.

When storing the samples of artificial stone based on CGLECB and CGLECSB in air-dry conditions, the growth of strength occurs in the period up to 28 days and during further maturing is not observed. When stored in normal humidity conditions within one year after an intense period of strength growth of 28 days monotonous and slow strength growth of the samples of artificial stone based on CGLECB and CGLECSB is observed. Strength growth of the samples based on CGLECB and CGLECSB aged 1 year is 3.8 and 10.9 % respectively if compared to the strength at the age of 28 days. Intensive strength growth in the early stages is determined by maturing of gypsum component of the composite binder. Further maturing of the artificial stone happens due to the formation and maturing of hydraulic products of the interaction of composite binders components.

Optimum conditions of CGLECB compositions maturing are normal humid conditions.

Basic physical and technical properties of the developed heavy and fine-grained gypsum concretes based on no-clinker gypsum binder with enhanced water resistance are given in Tables 2 and 3 respectively.

Tab. 2:
Basic physical and technical properties of the heavy gypsum concretes based on no-clinker gypsum binder of different made by strength

Binder made	Concrete made by strength	Concrete grade by strength	Softening coefficient	Concrete made by frost resistance
10	M75	B7,5	0.70	F15
15	M100	B10	0.75	F25
20	M150	B10	0.80	F25
25	M200	B15	0.82	F50
30	M250	B20	0.88	F50

Tab. 3:
Basic physical and technical properties of fine-grained gypsum concretes based on no-clinker gypsum binder of different made by strength

Binder made	Concrete made by strength	Concrete grade by strength	Softening coefficient	Concrete made by frost resistance
10	M75	B5	0.75	F15
15	M100	B7,5	0.78	F25
20	M150	B10	0.81	F25
25	M200	B15	0.82	F50
30	M250	B20	0.88	F50

Analysis of the data presented in Tables 2 and 3 shows the possibility of obtaining heavy and fine-grained gypsum concretes made with strength range M75-M300 and strength grade range B7.5-B20 based on no-clinker gypsum binders.

4. Conclusions

Consequently, heavy and fine-grained gypsum concretes made with strength range M75-M300 and strength grade range B7.5-B20 with softening coefficient more than 0.8 (that corresponds to water resistant products with frost resistant made of F50) can be obtained based on the developed no-clinker compositional gypsum binders. Concretes based on the no-clinker compositional gypsum binders can be used in the manufacture of interior and exterior building constructions at dry, normal and aqueous operating conditions according to Construction Norms and Regulations 23-02-2003 subject to the measures taken against wet influence.

References

[1] Bazhenov Yu.M., Korovyakov V.F., Denisov G.A., “Technology of Dry Construction Mixtures”. Moscow, Publishing house ACB, 2003, 96 pages.
[2] Volzhenskiy A.V., Rogovoy M.I., Stambulko V.I., “Gypsum Cement and Gypsum Slag Binding Materials and Products”. Moscow, Gosstoyizdat, 1960, 162 pages.
[3] Ferronskaya A.V., “Gypsum Materials and Products. (Manufacture and Usage). Reference book”. Moscow, Publishing house ACB, 2004, 488 pages.
[4] Rakhimov R.Z., Khaliullin M.I., Gayfullin A.R., “Composite Gypsum Binders with the Use of Claydite Dust and Blast-Furnace Slags” // Building materials, 2012, № 7, Page(s): 13-16.
[5] Khazeev D.R., Gordina A.F., Maeva I.S., Yakovlev G.I., Burianov A.F., “Influence of Anthropogenic Dispersed Waste on Structure and Properties of Composites on the Basis of Calcium Sulphate” // Building materials, 2011, № 6, Page(s): 6-7.
[6] Babkov V.V., Latypov V.M., Lomakina L.N., Asyanova V.S., Shigapov R.I., “Modified Gypsum Binders of High Water Resistance and Gypsum-Claydite-Concrete Wall Blocks for Low-Rise Housing Construction on their Basis” // Building materials, 2012, № 7, Page(s): 4-8.
[7] Wang Y., Urbonas L., Heinz D., “Einfluss von verschiedenen Puzzolanen auf die Eigenschaften von Gips-Zement-Puzzolan-Bindemitteln” // Ibausil 18. Internationale Baustofftagung, Tagungsbericht. Weimar: F.A. Figner – Institut fur Baustoffkunde, Bauhaus – Universitat Weimar, 2012, B. 1, Page(s): 1-0424-1-0431.

Autors:

Dr. Marat Khaliullin snxm2@bk.ru
Dr., Proff. Ravil Rakhimov rahimov@kgasu.ru
Dr. Albert Gaifullin gaifi@list.ru
Kazan State University of Architecture and Engineering
Zelenaya St., 1, Kazan,420043, Russia

Kondratieva N.

Effect of nanoparticles on the structure formation of gypsum binders

1. Introduction

Due to the sharp rise in price of energy, the possibility of wider use of binding materials with low burning temperature deserves special attention. Increased number of publications indicates on intensification of research in this direction. The problem is mostly confined to increasing water resistance and strength of gypsum binders and products based on them [1 - 3]. Work is carried out in several ways, among which are the study of the processes of structure formation under the influence of various factors, plasticizers of different actions, additives (nano-, ultra-, micro-) etc. [4 - 6].
The process of structure formation in gypsum systems has become complicated with the introduction of nanoadditives because interphase surface and activity increase. Therefore, it is believed that one of the most promising ways to manage processes of structure formation is nanomodification [7 - 9]. Some researches insist on the programmable use of nanoscale additives in the production of the composite can provide materials with improved physical and mechanical properties.
The purpose of research is to study the process of structure formation of gypsum hydration systems in the presence of nanoparticles.
The task of the investigation is to establish the influence of additives of nanomodifiers on the hydration rate of hemihydrate calcium sulphate and correspondently on the structure and properties of gypsum binders.
Scientific hypothesis: addition of nanoparticles for changing the rate of dissolution and crystallization and filling of the framework, as well as formation of insoluble or poorly soluble compounds to create gypsum binders increasing water resistance and strength.
At present the structure formation is made mainly by changing input parameters, which is obviously insufficient as a process extended in time and characterized by numerous parameters (volume, temperature, pressure, concentration of starting components, the rate of diffusion, crystallization, etc.).
The general state of the system can be characterized with using chemical potential, or, as shown by experimental studies, with using the change in thermal energy [10]. The theoretical assumption is that the addition of nanoparticles, which have a large specific surface, changes the properties of the system, i.e. at the first step the control of the hydration process with nanoparticles can be represented as following:

$CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O + 1{,}5H_2O +$ nanoparticles $\rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (with nanomodified structure)

These investigations are studying the process of transition of the gypsum hemihydrate and dihydrate: changing the conditions and the rate of hydration in hydration process can change the structure of crystals, and that is not less important - the spatial structure and filling of the framework. In the research works [5,7] it has been found that with changing of the habit of gypsum crystals by adsorption modification, the strength of crystallization structures on the basis of calcium sulfate dihydrate can be controlled.
Formation of the structure of gypsum binders can be adjusted by changing the rate of hydration of calcium sulfate [1, 2]. In turn, it depends on the rate of solubility of the hemihydrate and obeys the laws of diffusion [11]:

$$\frac{dc}{dt} = S \cdot D \frac{C_1 - C}{\delta}, \quad (1)$$

$\frac{dc}{dt}$ - amount of substance that is soluble in time unit per unit volume;
D – coefficient of diffusion;
S – specific surface of soluble substance;
C_1 - concentration of saturated solution;
C – actual concentration in real moment;
δ - thickness of diffusion layer.

Changing the rate of dissolution of calcium sulfate can influence the structure of the material.
The rate of nucleation of crystals depends on the surface energy. If the surface energy at the interface of a crystal with a solution is decreased, the stability of the system increases. The amount of energy can be changed by adsorption of surfactants.
There is the dependence (Gibbs equation) between the excess material in the surface layer and its concentration in solution [10, 11]:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right), \quad (2)$$

где $\frac{\partial\sigma}{\partial c}$ – surface energy;
c – concentration of addition;

Г – adsorption of addition;
R – gas constant;
T – absolute temperature.

The concentration of initial components, volume, temperature and pressure within the system are changing during the hydration of gypsum binders or other mineral binding. This changes the composition of the solution. This system can be characterized by a chemical potential μ_1:

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)P, T, n_2, n_3..... \quad (3)$$

The chemical potential of additives can be represented as intensity factor (degree of voltage) of chemical energy of the substance in the system. It can be considered as the product of intensity factor on capacity factor. In this case the factor of capacity is the number of moles or the concentration of the substance.
Therefore, the increment of chemical energy can be represented as $\mu_1 \cdot dn_1$ or $\mu_1 \cdot dx_1$ therefore, the additions alter the equilibrium of the system and convert energy:

$$\sum \mu_1 \cdot dn_1 \neq 0 \qquad \sum \mu_1 \cdot dx_1 \neq 0 \quad (4)$$

Thus, the chemical potential is a measure of changes of the characteristic function at constant parameters and the masses (concentrations) of all materials except for the mass (concentration) of the component, the number of which varies in the system. Then, the chemical potential can be regarded as the heat effect:

$$(\overline{Q_v}) = -\Delta U \text{ or } (\overline{Q_P}) = -\Delta H \quad (5)$$

Although the hydration process is not completely irreversible, the study of the thermodynamics of the process may give an idea for further research directions.

2. Experimental program

As nanodispersed additives there were used multi-walled carbon nanotubes (CNT), and carbon nanotubes, which were functionalized with hydroxyl and carboxyl groups, made in the Vladimir State University named after Alexander and Nikolay Stoletovs (Russia). The number of layers is not more than 60, the length ≥ 2 microns, diameter 10-60 nm, 95% purity, bulk density of 560 kg/m^3, surface area 120m^3/g. Gypsum plaster G-5-H-IIc, which was made in “Ivano-Frankivskcement" JSC was used in the research work.

During the investigation the nanotubes were added in the amount of 0.002% - 0.2% by weight of the gypsum binder to the mixing water as a dispersion, mixing thoroughly. The suspension contained 1% (by weight) of carbon nanotubes and was like a concentrate, which in calculated amount was added to the mixing water. For a more uniform mixing of gypsum binder with nano modifiers the ultrasonic dispersion was applied.

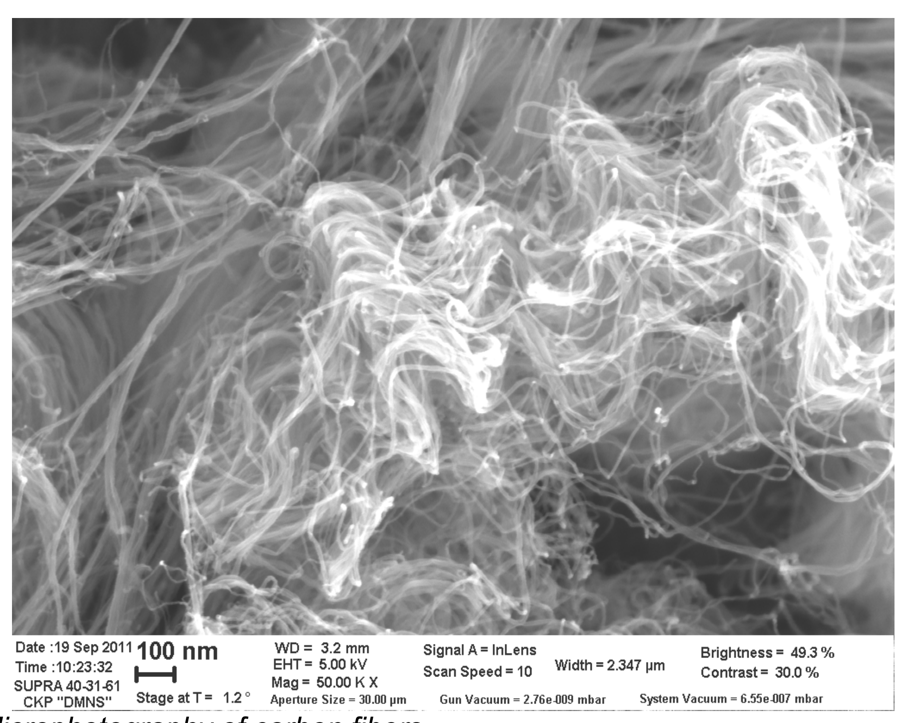


Fig. 1. Microphotography of carbon fibers

A number of studies of the effect of carbon nanotubes (CNT) on the process of hydration and structure formation (calorimetry, microscope structure and some properties of gypsum binder) were conducted in this research.

3. Results and discussion

The acceleration of the hydration reaction has been observed with the introduction of CNT. The measurement results (Fig. 2) of the intensity of the heat of gypsum hydration indicate that there is a possibility of process control of hydration and process control of structure formation and hardening in order to give the required properties for gypsum binders.

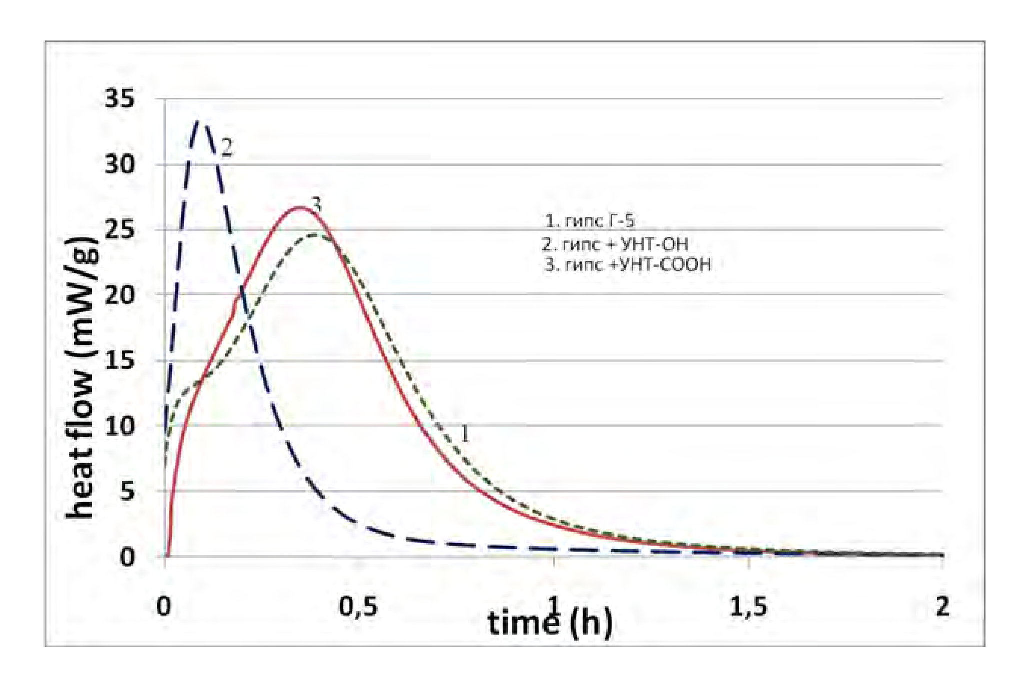


Fig. 2. Dependence of intensity of heat released during process of hydration of gypsum hemihydrate with nano-particles

1 – gypsum
2 – gypsum+CNT-OH
3 – gypsum+CNT-COOH

The samples 40 × 40 × 160 mm were tested in the age of 2 hours. As the optimum criteria of the influence of CNTs on the properties of gypsum binder were chosen water to solid ratio of the binder, setting time, strength characteristics, water resistance coefficient (Tab. 1, Fig. 3, 4).

Tab. 1:
The results of investigation

№	% CNT (over 100%)	water to solid ratio, %	Setting time, min		Strength, MPa	
			start	finish	compressive	bending
1	–	58	16	24	5,5	3,2
3	0,002	58	9	13	8,0	3,85
4	0,005	58	8	13	8,2	3,6
5	0,05	58	8	12	8,45	3,95
6	0,2	58	11	17	7,86	3,6

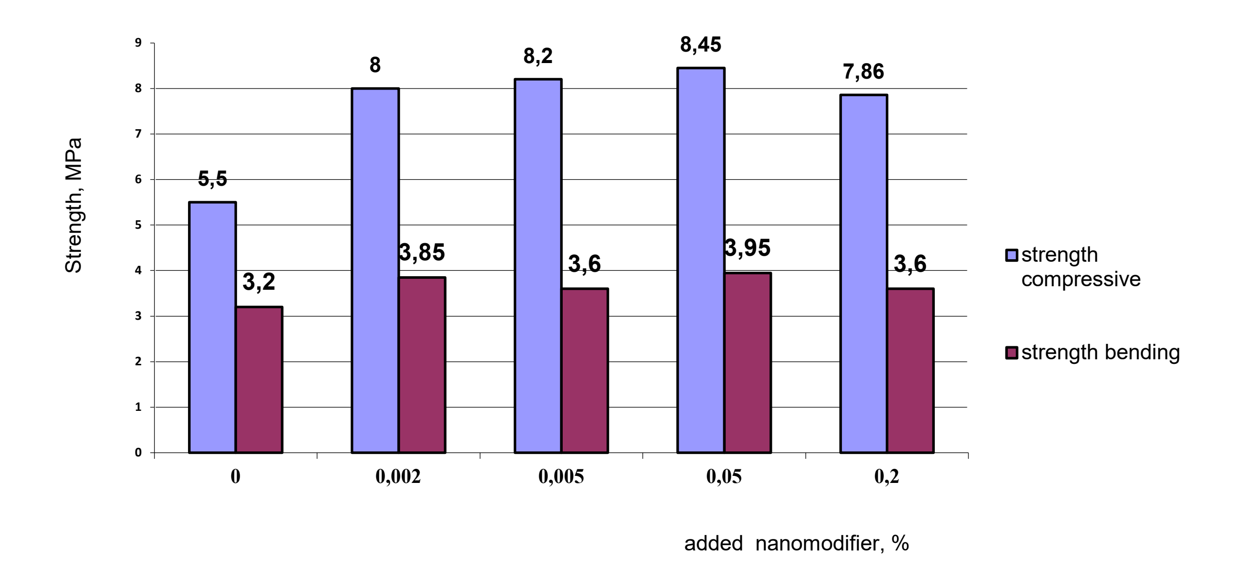


Fig. 3. Diagram of changing strength of gypsum binder depending on the amount of added nanomodifier

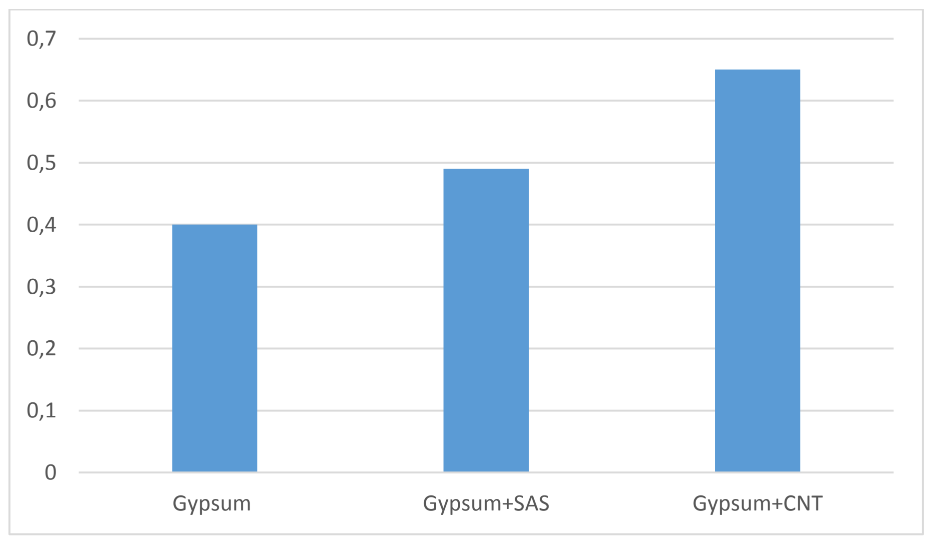
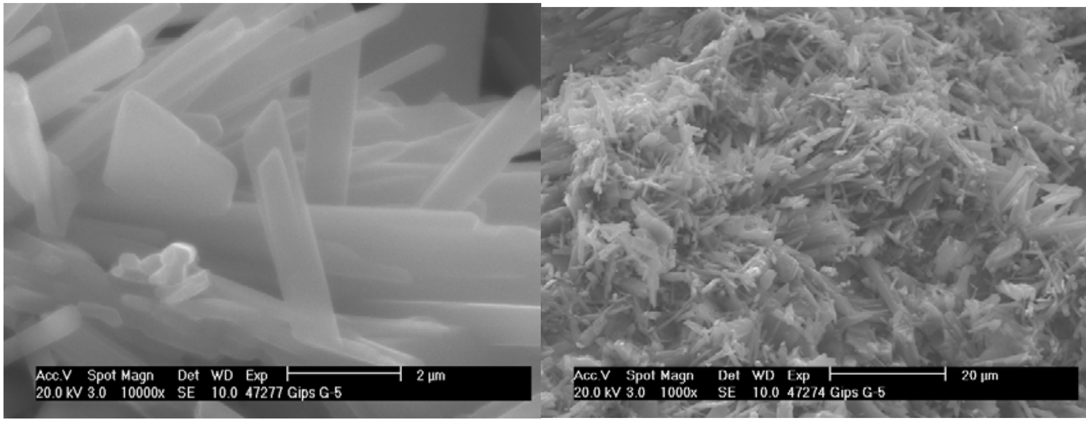


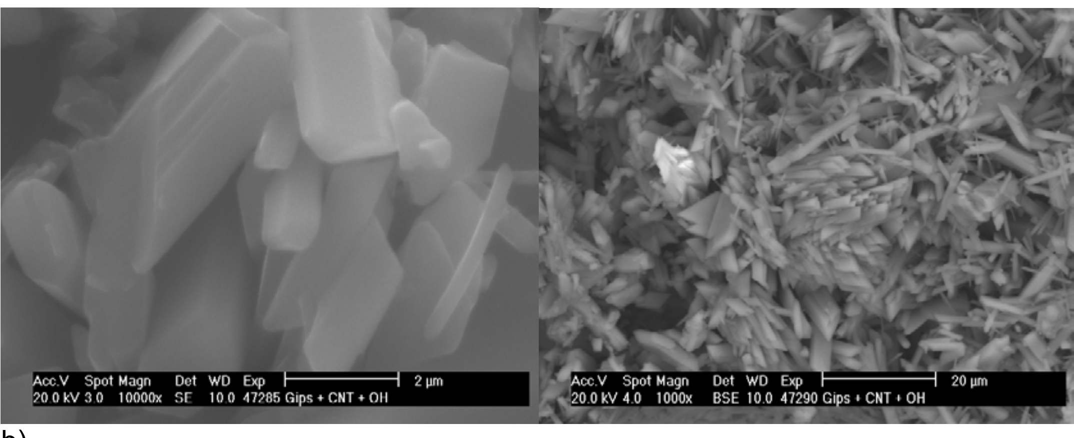
Fig. 4. Coefficient of softening of gypsum samples

Using the modifier in the form of nano-sized multi-walled carbon nanotubes allows increasing the physical and mechanical properties with the optimum content of nanotubes 0.005% - 0.05% (Tab. 1). The literature data suggest that the increase of strength characteristics (Fig. 3) is associated with a very high specific surface of nanodispersed modifier.

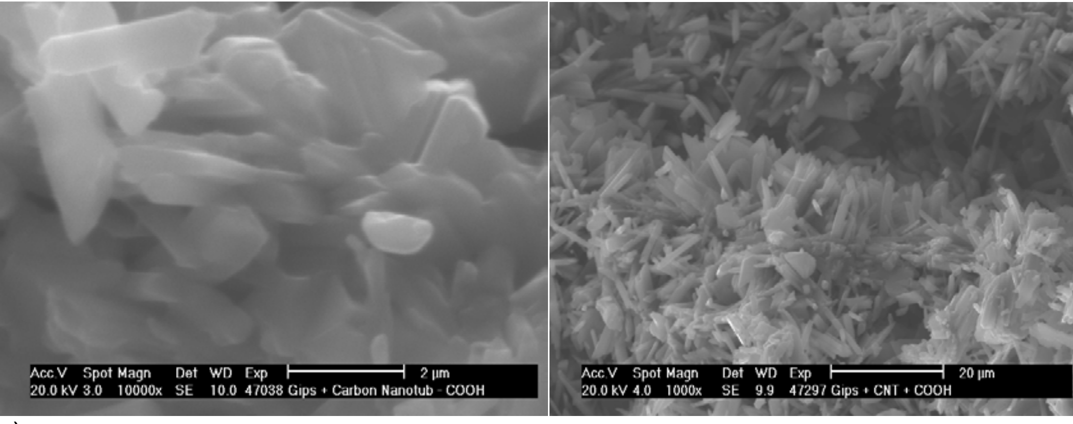
With addition of modifying additives, the structure with denser packing of crystals is formed that conducts to improve mechanical properties of gypsum compositions. In addition, with the carbon nanotubes, nanoreinforce of gypsum and further enhance the strength of the plaster matrix [5, 6].



a)



b)



c)

Fig. 5. Microstructure of gypsum composition:

a) without the addition of CNT;
b) with the addition of CNT-OH
c) with the addition of CNT-COOH

In accordance with a scientific hypothesis, the addition of nanoparticles in CaO-SO_3-H_2O alters the chemistry of the reaction. This is confirmed by the change of thermal energy (Fig. 2), as one of the factors controlling the process of structure formation in time.

Considering the chemical potential as a factor in the intensity of energy system should take into account not only the characteristics of the input factors, but also the changes in the hydration process. Control and regulation of the input parameters does not constitute a big problem, but the control and regulation of changing the system requires theoretical representation of the hydration process in time and only then highlighting the factors able to control structure formation. The initial presentation of the impact of nanomodifiers CNT is as follows.
The sorption of Ca^{2+} on the surface of the graphene nanotube promotes supersaturated solution near the surface, and therefore accelerates the crystallization of gypsum dihydrate. Thus, it contributes to a more complete and rapid transition of $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ to $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.
Probably, due to high surface energy nanotubes attract crystals and form the dense structure (Fig. 5), i.e., nanotubes act as centers of crystallisation, on the surface of which a larger number of crystals of gypsum dihydrate is formed, that increases the physical-mechanical properties.
It is also possible to explain the structure formation of forming fixing solid particles in the positions of short and distant coagulation. With the fully hydrated gypsum binder, the water forms a shell around the particles of the solid phase, which corresponds to the fixation of the particles of calcium sulphate dihydrate at a position of distant coagulation.
If in the dispersion of gypsum there are particles with a typical size of about 100 nm, the distance between them is reduced by an order or more, which corresponds to locking particles in the region near the coagulation. This results in an increase in cohesive forces between particles in contact which is accompanied by an increase in its strength, and, consequently, the increase of physical and mechanical properties of gypsum strength, and, consequently, the increase of physical and mechanical properties of gypsum.

4. Conclusions

Influence of CNTs on the intensity of heat generation during hydration of gypsum indicates the possibility of intensification of the process of hydration to achieve the required technological characteristics - strength, setting time, and others. The increase of crystallization speed of modified gypsum samples occurs by introducing nanomodifiers with high surface area and high reactivity
The modification of gypsum with nanoparticles increases its compressive strength and flexural strength as well as water resistance. It was established experimentally that the optimum concentration of the CNT was 0.005% - 0.05% of the dry weight of the binder, at which there was the greatest increase in strength.
Adding to gypsum compositions carbon nanostructures makes the formation of structure with high density fine-grained, which shows an increase of strength characteristics of the material. Carbon nanostructures realize the reinforcing role and discrete nanostructuring of gypsum systems. In addition, the increase in the strength of gypsum composite containing CNT is caused of accelerated process of crystallization of gypsum dihydrate near the graphene surface.
The increase of crystallization speed of modified gypsum samples occurs by introducing nanomodifiers with high surface area and high reactivity.

References

[1] Belov V., Buryanov A., Yakovlev G., Petropavlovskaya V., Fischer H.-B, Mayeva I., Novichenkova T. Modification of gypsum structure and properties of building composites on the based of calcium sulphate. M.: 2012. – 196 p. (in Russian)
[2] Plugin A.A. Increase of gypsum water resistance by mineral additives / A.A. Plugin, O.A. Plugin, H.-B. Fischer, G.N. Shabanova // 1 Weimarer Gipstagung, 30–31 März 2011, Weimar, Bundesrepublik Deutscland: Tagungsbericht. – Weimar: F.A. Finger–Institut fur Baustoffknude, Bauhaus–Universität Weimar, 2011. – N P21. – P.435–443
[3] The influence of modifiers on the gypsum binders hydration/ M.A. Sanytsky, H.-B. Fischer, R.A. Soltysik S.W. Korolko // Internationale Baustofftagung 15. Ibausil, Weimar 2003. Tagungsband 1, S. 0211-0219
[4] Gawlicki M., Malolepszy J.,Roszczynialski W. Properties of gypsum binder influencing their functional characteristics. Cement-Wapno-Beton, Vol. VII/LXIX, 2002, No 5. P. 211-214.
[5] Sanytsky M., Fischer H.-B., Korolko S. Modified composite gypsum binders based on phosphogypsum // IBAUSIL 16. Internationale Baustofftagung 20-23. September 2006. Bauhaus - Universitat Weimar, Bundesrepublik ,- 2006. - Band-1. - P. 875-882.
[6] Derevianko V. The influence of nanoparticles on the processes of gypsum hydratation/ Derevianko V., Tchymak A., Vaganov V. // Building materials. – M.: 2014, 7. C.22-24. (in Russian)
[7] Plugin A. The mechanism of structure formation and dehydratation of gypsum binders/ A.N. Plugin, H.-B. Fisher, A.A. Plugin, K.A. Rapina// Kharkov, 2010. 115. – p.5-22. (in Russian)
[8] Fischer H.-B. Zum'Altern'von Gipsbin emitteln/ H.-B. Fischer, P.V. Krivenko, M.A. Sanytsky // 15. Ibausil, Weimar 2003. – Tagungsband 2 - S. 1127-1138.
[9] Tolmachev S.N. The using of carbon nanoparticles in the fine-grained concrete // S.N. Tolmachev, E. A. Belichenko. – Kharkiv.: 2014, - 152 p. (in Russian)
[10] V.I. Babushkin, G.M. Matveev, O.P. Mdchelov-Petrosyan. Thermodynamics of silicate. M.: 1986. – 408 p. (in Russian).
[11] Lukianov A.B. Phisical and colloidal chemistry. M.: 1988. – 228 p. (in Russian)

Autors:

PhD, Assosiate Professor
Kondratieva Nataliia
Nataliyavk@yahoo.com
Ukranian State University
of Chemical Thechnology
8, Gagarin Avenue,
Dnipropetrovsk, 49005, Ukraine

Petropavlovskaya Victoria, Burjanov Alecsander, Novichenkova Tatiana, Petropavlovskii Kirill

The way of receiving products based on the calcium sulfate dehydrate

Abstract

In this article the way of receiving gypsum products based on calcium sulfate dihydrate is described. As raw materials the calcium sulfate dihydrate in the form of waste of the industry was used. Researches on solubility of powders, deformations of raw mix, strength of structure are conducted. The way allows to simplify technology of receiving gypsum products. Expenses of energy decrease. Roasting is excluded and the grinding is reduced.

Keywords: dispersible system, unhydration formation of structure

Introduction

Way A.F. Polak is based on accretion of large particles due to full dissolution of small particles at recrystallization [1]. In technology pressing of suspension with use of filters was used.

V. N. Jung investigated powders of rock formation. It showed that they can create strong structure. Most intensively the gypsum stone and marble [2,4] harden.

Such ways are difficult. They demand a large amount of energy on a grinding, additional difficult technological stages.

Use of hyper pressing and optimum grain structure allows to simplify process of receiving gypsum, products considerably. There are conditions for formation of contacts. Process of condensation happens in places of the maximum negative curvature. The strong substance is condensed spontaneously, without expenses of energy [3,5]. In these researches high durability is provided with low excess concentration.

The grain composition of mix defines extent of supersaturation, the area and number of contacts. The offered way is confirmed with researches on solubility of powders of a dihydrate, strength of structure, on deformations of raw mix.

Materials and methods

In researches the calcium sulfate dihydrate - withdrawal of the industry was used. In work mixes from powders of different extent of crushing were applied. Powders were received by preliminary crushing on a cheek crusher and a grinding in a laboratory mill. Powders of a different grinding mixed manually. The grain structure was defined on the laser analyzer of particles (Figure 1).

Solubility of mixes of the calcium sulfate dihydrate was defined on the conductometer (Figure 1).

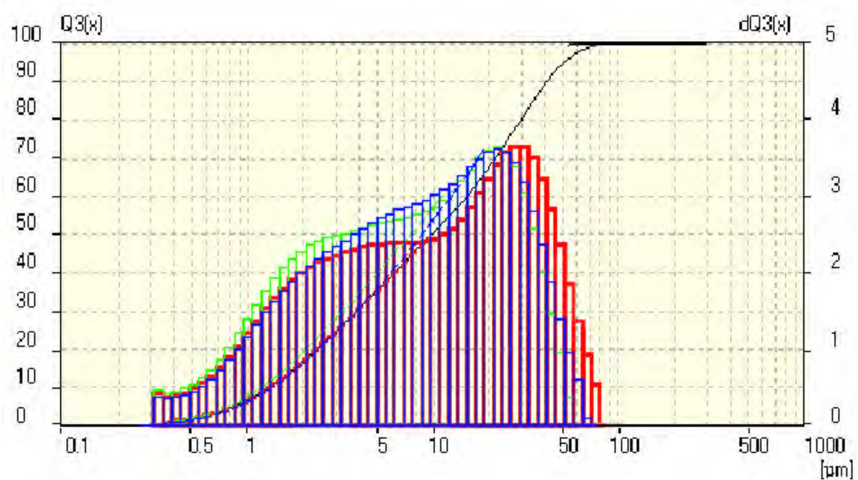


Figure 1

Histograms of grain structure of a dihydrate of sulfate of calcium with a different ratio of powders (%): 30: 70; 50: 50%; 70: 30

Measurements were taken every 10 minutes within 1 hour. The assessment of influence of grain structure on properties was carried out on samples cylinders 0,05 x 0,05 m. They were pressed from moist mix and tested for the 28th days. Curing of gypsum samples was carried out at a normal temperature in an exsiccator at humidity of the environment more W = 95 % and in normal air and dry conditions according to the program of researches.



Figure 2
Conductivity apparatus "KSL-101 Multitest"

Strength of the pressed materials on the basis of a dihydrate of sulfate of calcium was defined by standard methods on samples cylinders of 0,05 x 0,05 m in size; beam samples of 0,04 x 0,04 x 0,16 m in size.

Deformational characteristics of gupsum powdery raw mixes were determined by an original technique (the return average strength, elastic expansion). It was offered by I. Berney and V. Belov. The POFS-1 device was developed for research of forming properties of ceramic powders (The Tver State Technical University) [6]. It is applied as well to pressing of the powder mixes dihydrate of sulfate of calcium.

Results and discussion

Dependences were investigated: solubilities of mix of the powders dihydrate of sulfate of calcium from quantity of particles of the small size in binary mix, deformation when pressing raw mix from the content of water, strength of structure of a gypsum stone from curing conditions.
Results of researches of solubility of the raw mixes dihydrate of sulfate of calcium showed that concentration of solution depends on grain structure (Figure 3).

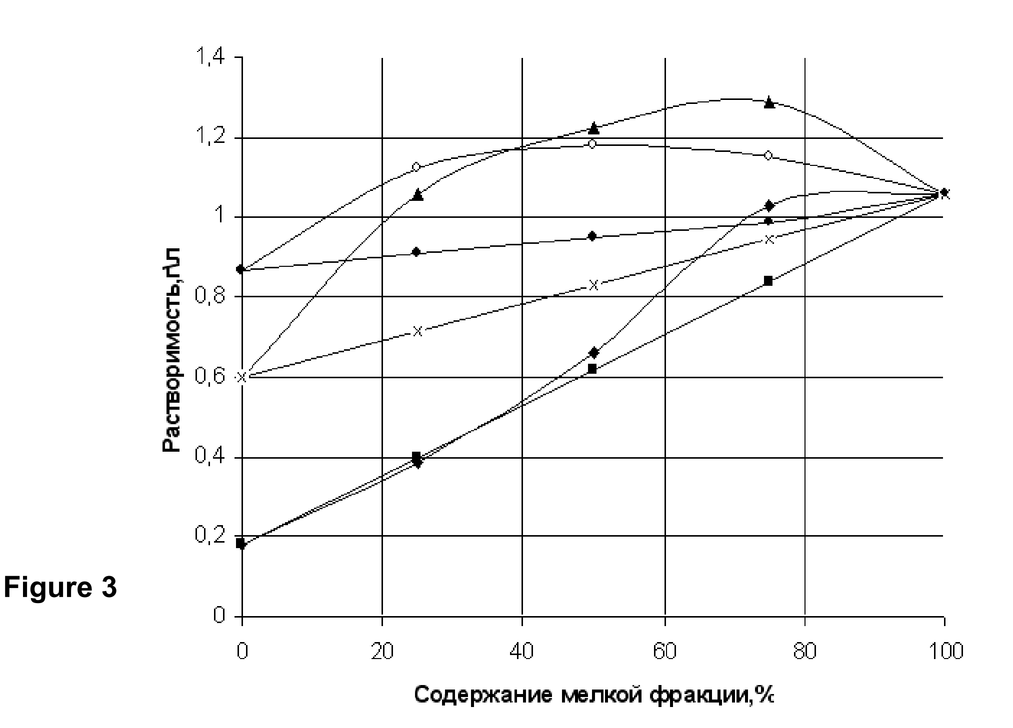
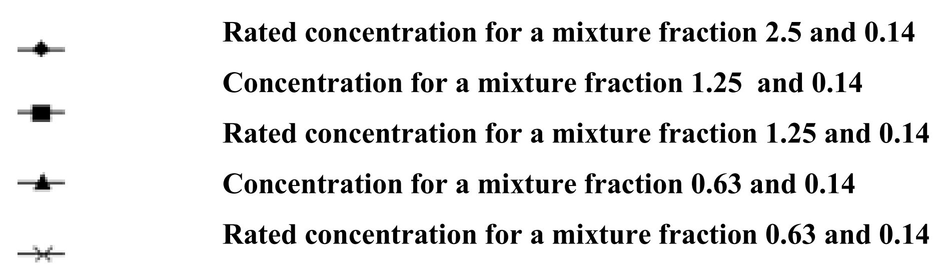


Figure 3

Dependence of solubility of mixes of powders of dihydrate of sulfate of calcium on grain composition



When mixing "monofractions" average concentration of solution depends on the maintenance of separate "monofractions" and has a deviation from calculated values. The greatest deviations are characteristic for mixes which contain 50-75% of small "monofraction". At optimum values conditions for emergence of waterproof contacts in system [7-9] are created.

Strength of samples of the best structure in 2 hours makes 50% of their strength at the age of 28 days. For the 28th days strength reaches from 40 to 74 MPa (Figure 4).

Resistance to consolidation speaks about existence of a large number of contacts between particles of forming mix. Therefore, forming properties of powder of two-water gypsum determine strength of structure of disperse system. By the received results the greatest elastic expansion 0,0175 of cm^2/g is reached at the relation "water / strong substance" 0,24. At change of the water firm relation elastic expansion decreases (Figure 5).

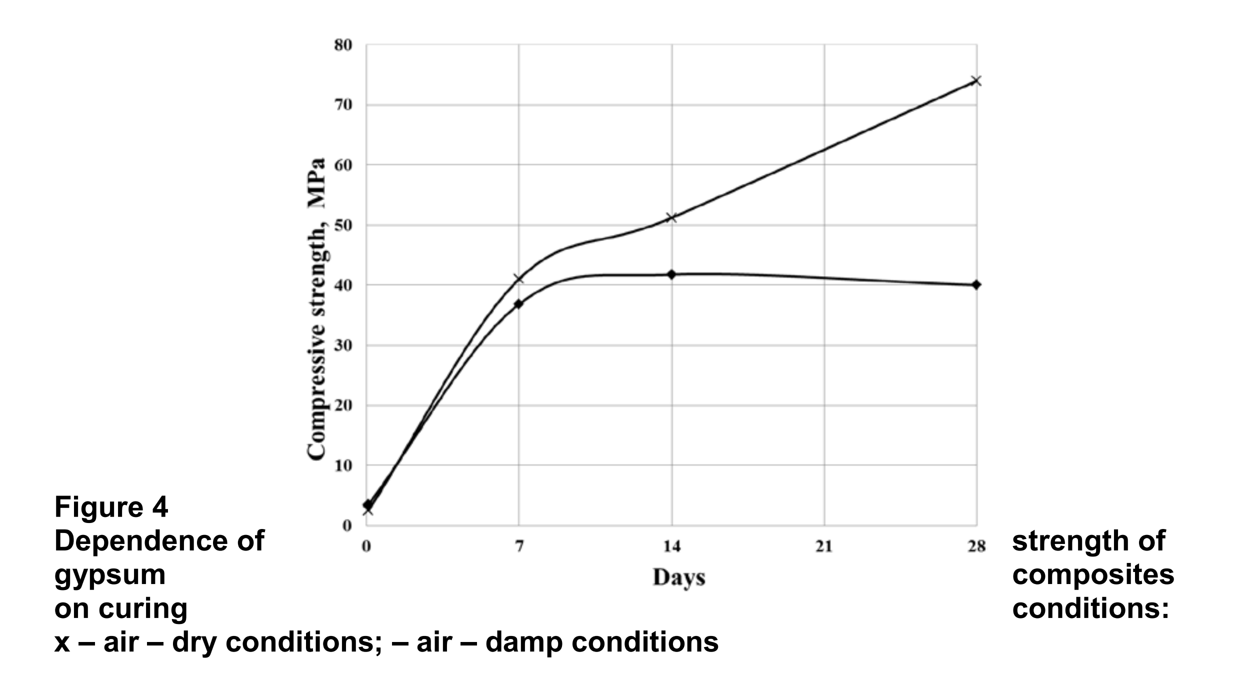


Figure 4 Dependence of strength of composites gypsum on curing conditions:
x – air – dry conditions; – air – damp conditions

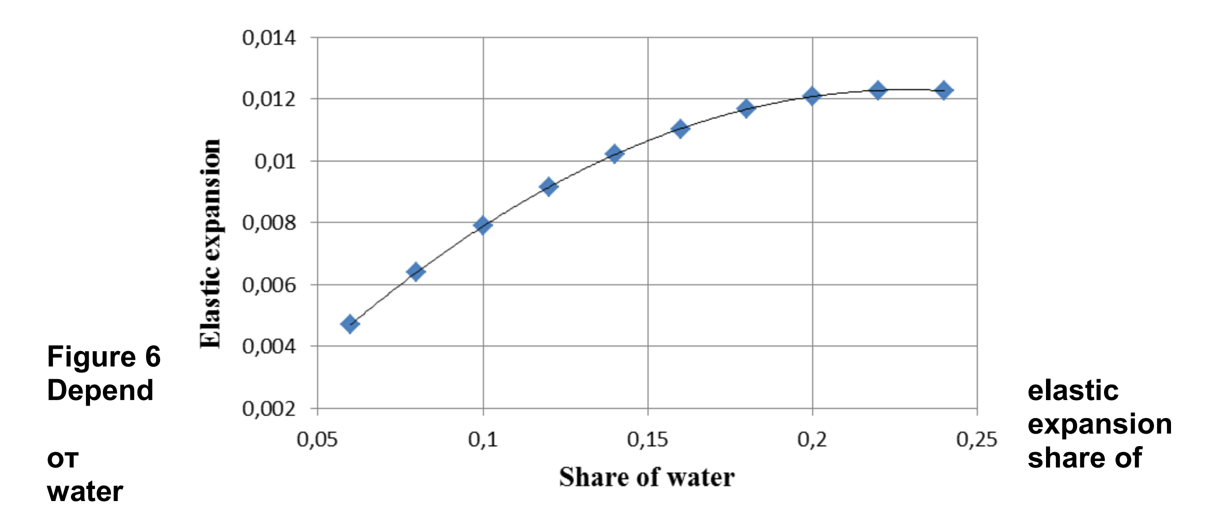


Figure 6 Depend elastic expansion от share of water

Conclusions

Results of researches of solubility and strength from grain structure will be coordinated with theoretical provisions. Selection of optimum grain composition of mix of raw

materials according to the offered mechanism influences solubility and final strength of a gypsum stone. Strength increases in more than by 45 %.

The offered mechanism allows to simplify technology. Makes it more available for production of gypsum products. Gypsum, products are received from a gypsum stone. Roasting is excluded. At the operating and designed enterprises of construction materials. Expenses of energy decrease. The grinding is reduced [9].

Introduction of powder of a rough grinding reduces energy costs of crushing. It increases production efficiency.

Literature

[1] POLAK, A.: *Hardening of the monomineral binders*/ A.F. Polak, Stroyizdat, M, 1966, 208 p.

[2] POLAK, A., LJASHKEVICH, I.; BABKOV, V.; RAPTUNOVICH, G.; ANVAROV, R.: *About formation possibility structures on the basis of the calcium sulfate dihydrate.* News of high schools. 1987. №10. S.55-59.

[3] PETROPAVLOVSKAYA, V.; BELOV, V.; NOVICHENKOVA, T.: Gypsum construction composites with use of small expenses of energy. Tver: TvSTU, 2014. 136 p.

[4] REHBINDER, P. A., SEGALOVA, E.E., AMELINA. E.A.: *Physical and chemical bases of hydration curing of the binder.* – In the book: 6-th international congress in cement chemistry. Stroyizdat, M, 1976. v.2. в.1. S.59.

[5] PETROPAVLOVSKAYA, V.: *Use of technogenic plaster waste in the composites received by pressing* / V.B. Petropavlovskaya, Tver: TvSTU, 2005. – 24 p.

[6] AKSELRUD, G. A., MOLCHANOV, A.D.: *Dissolution of strong substances*, Moskaw: Chemistry. 1977. 272 p.

[7] BERNEY, I., BELOV, V. PATENT 140834 USSR. *The device for determination of forming properties of ceramic powders*

[8] PETROPAVLOVSKAYA, V., BELOV, V.; NOVICHENKOVA, T., BURJANOV, A.: *The hardening crystallizational systems on the basis of powders of two-water plaster* / V.B. Petropavlovskaya, V.V. Belov, A.F. Burjanov // Construction Materials, 2007. № 12. S.46–47.

[9] PETROPAVLOVSKAYA, V.; BELOV, V.; NOVICHENKOVA, T.; BURJANOV, A.; PUSTOVGAR, A. *Optimisation of internal structure of disperse systems.* Building materials. 2010. №7. S.22-23.

Potapova, E.; Manushina, A.

Influence of the modifying additives on properties of the gipsum cement-puzzolanic binder

Introduction

Time materials and products on the basis of plaster binder actively take root into the last on the market of construction materials, forcing out thus traditional structures on the basis of cement. The plaster binder substances and materials on their basis possess a number of valuable qualities. Production plaster binder nontoxically, is characterized by low fuel consumption and energy (about 4-5 times less, in comparison with production of cement). Plaster materials possess good warm and sound-proof properties, fire - and fire safety, rather low density, decorative effect.

Along with positive properties low water resistance is inherent in plaster products. First of all, it is shown in considerable falling of durability when moistening that reduces areas and scales of application plaster binder in construction.

Analyzing numerous ways of increase of water resistance of plaster products [1-6], it is possible to come to a conclusion that increase of water resistance of plaster is reached by reduction of solubility in calcium sulfate water; consolidation of plaster weight; impregnation of a product the substances interfering penetration in it of moisture and an external protective plastering of products. The most effective way is creation gypsum cement-pozzolanic binder (GCPB).

On the basis of the plaster binder various dry construction mixes and concrete are created. Dry construction mixes as a rule contain the plasticizing, water-retaining additives and the redispersed polymeric powder. Therefore researches of influence of the modifying additives on properties of gypsum cement-pozzolanic binder are actual.

Experimental program
Raw Materials

In work used the plaster knitting G-5 "Knauf Gips" (Krasnogorsk); Portland cement of CEM I of JSC Podolsktsement; active mineral additives (AMA): kremnegely, metakaolin, bergmeal; the plasticizing additives (GP): Melflux 5581, Melment F15, Peramin SMF 20; redispersed polymeric powder (RPP): Vinnapas 8034H, Vinnapas LL551Z, Vinnapas LL5999/1 and cellulose ether (CE): Mecellose 7117, Hercules 7729, Hercules 7591.

Research methods

The necessary quantity of the active mineral additive (AMA) for preparation of GCPB is selected on the concentration of oxide of calcium containing in special preparations which represent water suspensions of semi-water plaster, a portland cement and an active mineral additive by a technique [7].

Water content of cement, terms of a setting of cement test and durability at a bend and compression of a cement stone were determined by standard techniques. The phase

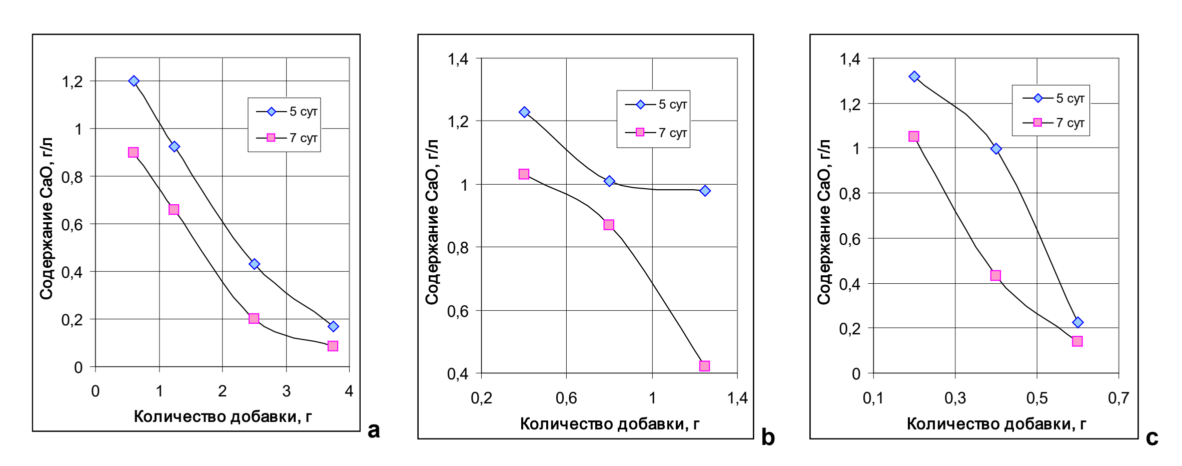
composition of products of hydration of a cement stone was determined by methods of the X-ray phase analysis, DTA and electronic microscopy.

Corrosion resistance of a gypsum cement-pozzolanic stone was estimated by two methods. The coefficient of corrosion resistance was determined by change of durability of the samples stored 28 days in 3% Na_2SO_4 solution. Also defined time of emergence of the first signs of corrosion of the samples which are in the camera of salt fog (at dispersion in the camera compressed air of 5% NaCl solution).

Frost resistance of a cement stone was estimated on change of durability of samples after 20 and 30 cycles of alternate freezing and thawing at 5% NaCl solution. Material is considered frost-resistant if durability of samples at their test for compression falls no more than for 15%.

Results and discussion

On the basis of change of concentration of oxide of calcium are established ratios between plaster binder, portland cement and an active mineral additive (fig. 1). According to the obtained data the composition of GCPB with kremnegely, bergmeal and a metakaolin (tab. 1) is counted. The received results show that activity of a metakaolin exceeds activity kremnegely and bergmeal twice.



Fifure1. Definition of optimum quantity of an active mineral additive as a part of GCPB. Binder with kremnegely (a), bergmeal (b) and a metakaolin (c)

Table 1
Composition of gypsum cement-pozzolanic binder

Active mineral additive	Component of GCPB, %		
	Gypsum binder	Portland cement	AMA
Kremnegely	53	33	14
Bergmeal	53	33	14
Metakaolin	57	36	7

For modifying of structure and structure of gypsum cement-pozzolanic binder the plasticizing, water-retaining additives and redispersed polymeric powder were taken.

The choice of functional additives was caused by their use as a part of dry construction mixes (adhesive for tiles, bulk floors) for giving to mixes of special properties.

Influence of polymeric additives for all 3 composition of GCPB – with bergmeal, kremnegely and a metakaolin is investigated. The most interesting results are received for gypsum cement-pozzolanic binder with AMA – a metakaolin. Therefore only these results of researches are represented.

The plasticizing additives (compositions 2-1, 2-2, 2-3, tab. 1) are adsorbed on grains binder and reduce their aggregation because of creation sterichesky of effects and increase in affinity of firm and liquid phases. It leads to decrease of water requirement of mortar mix (on 6-20 %) and to change of a setting time.

Table 2
Influence of additives on properties of gypsum cement-pozzolanic dough

№	Additive to the GCPB	Component, %	Water content %	Setting time, min	
				beginning	end
1	-	-	41,8	4,0	8,0
2-1	Melflux 5581	0,2	33,5	5,0	9,0
2-2	Melment F15		35,5	4,5	6,5
2-3	Peramin SMF 20		39,3	4,0	6,5
3-1	Vinnapas 8034H	0,5	41,3	3,0	7,0
3-2	Vinnapas LL551Z		40,5	2,5	7,0
3-3	Vinnapas LL5999		41,5	3,0	7,5
4-1	Mecellose 7117	0,5	53,5	5,0	9,5
4-2	Hercules 7729		52,5	5,5	8,5
4-3	Hercules 7591		44,5	5,5	10,0
5	Complex of additives		39,5	7,0	10,0

In the presence of RPP (compositions 3-1, 3-2, 3-3) normal water content practically doesn't decrease, of a setting time are a little reduced. But in this case increases elasticity and a deformativnost of the hardened mortar, shock durability and resistance to attrition. In the beginning process of hydration the polymeric film is formed – polymeric gipso-cement composite material. Then rigid crystallizational contacts through a polymer film are replaced with on more mobile condensation-coagulative contacts.

cellulose ether apply to water preservation in mix mortar, giving to it the thixotropy of properties, increases of adhesion and delay of speed of hydration of the binder. Therefore at addition of CE to GCPB (compositions 4-1, 4-2, 4-3) there is an increase in water requirement of mix.

Properties of a gipsym cement-pozzolanic stone strongly depends on a type of the entered additive (fig. 2, tab. 3). Among the plasticizing additives the greatest durability

and water resistance characterizes composition with hypersoftener Melflux 5581. The best results are received when using the redispersed polymeric powder Vinnapas 8034H and cellulose ether of Hercules 7591.

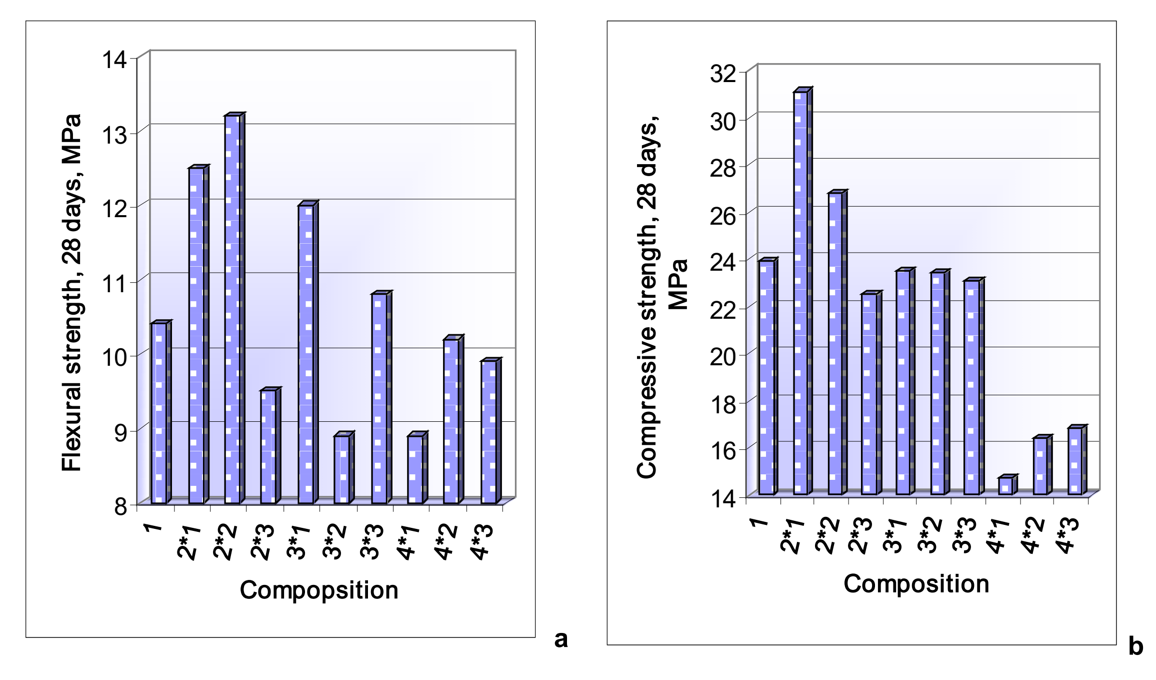


Figure 2. Durability of a cement stone with additives at a bend (a) and at compression (b). Composition according to tab. 1.

Table 3
Change of additives on water resistance of the GCPB

Coefficient of water resistance GCPB with additives									
without additives	GP			RPP			CE		
	compositions								
1	2-1	2-2	2-3	3-1	3-2	3-3	4-1	4-2	4-3
0,7	0,9	0,8	0,8	0,7	0,6	0,6	0,3	0,4	0,5

Introduction of the plasticizing additive of Melflux 5581 causes decrease in porosity of a stone with 0,10 to 0,06 cm^3/g, and coefficient of capillary water absorption (CCWA) – with 0,70 to 0,36 $g / m^2 \cdot c^{0,5}$ (tab. 4).

Introduction of the plasticizing additive of Melflux 5581 causes decrease in porosity of a stone with 0,10 to 0,06 cm^3/g, and coefficient of capillary water absorption (CCWA) – with 0,70 to 0,36 $g / m^2 \cdot c^{0,5}$ (tab. 4). Thus the coefficient of water resistance increases with 0,7 to 0,9. cellulose ether of Hercules 7591 increases a little porosity of a gipsym cement-pozzolanic stone , that leads to increase of CCWA to 1,00 and to decrease in coefficient of water resistance to 0,5. Introduction of the redispersed polymeric powder Vinnapas 8034H doesn't lead to deterioration of properties.

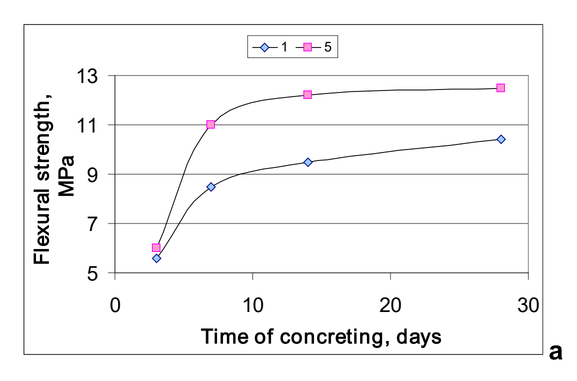
All three additives are present at composition of dry construction mixes, therefore were studied properties GCPB with a complex of additives: 0,2% of Melflux 5581 + 0,5% of Vinnapas 8034H + 0,5% of Hercules 7591 (composition 5).

Introduction to GCPB of a complex of additives leads to insignificant decrease in water requirement of the binder – with 41,8 to 39,5% (see tab. 1). Thus strength characteristics increase in all terms of curing (fig. 3) both at a bend, and at compression.

Table 4
Properties of a gypsum cement-pozzolanic stone in the presence of the modifying additives

Properties	Additives to the GCPB				
	-	Melflux 5581	Vinnapas 8034H	Hercules 7591	Complex of additives
Porosity, sm^3/g	0,10	0,06	0,10	0,16	0,05
CCWA, $kg/м^2 \cdot s^{1/2}$	0,70	0,36	0,61	1,00	0,36
Coefficient of water resistance	0,7	0,9	0,7	0,5	0,9
Loss of durability of a GCP stone, %					
after 20 cycles	36,4	10,6	8,7	28,2	9,4
after 30 cycles	26,5	14,4	18,0	29,4	13,5
Coefficient of corrosion resistance*	0,74	0,81	0,75	0,66	0,83
Time of emergence of the first signs of corrosion **, hour	48	110	100	130	150

* storage of samples of 28 days in 3% solution Na_2SO_4
** storage of samples in the camera of salt fog



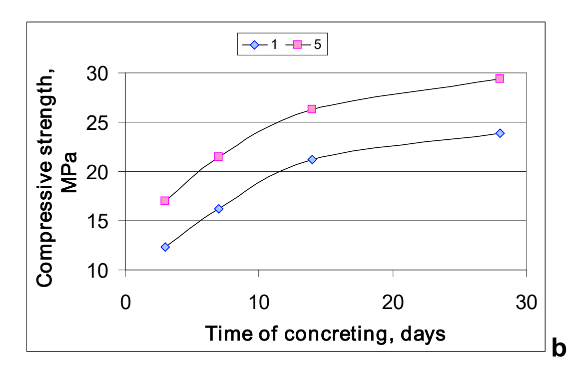


Figure 3. Kinetics of curing of GCPB. Compositions: 1 – without additives; 5 - complex of additives. Durability at a bend (a) and at compression (b)

Porosity of the modified gipsym cement-pozzolanic stone decreases with 0,10 to 0,05 cm^3/g, the coefficient of capillary water absorption decreases practically twice – with 0,70 to 0,36 g /$m^2 \cdot c^{0,5}$, and the coefficient of water resistance increases with 0,7 to 0,9.

The entered additives change frost resistance of samples. By the received results it is possible to draw a conclusion that compositions with addition of hypersoftener Melflux 5581 and with complex additives are frost-resistant both after 20, and after 30 cycles of alternate freezing and thawing.

The gipsym cement-pozzolanic stone shows different chemical firmness depending on a type of additives and a method of researches (see tab. 4). The greatest resistance to hostile environment is characteristic for GCPB modified by a complex of additives.
Thus, the conducted researches showed that at joint introduction of hypersoftener, of cellulose ether and redispersed polymeric powder there is a consolidation of structure of a gipsym cement-pozzolanic stone. That leads to growth of its durability and increases its water resistance, frost resistance and corrosion resistance.

Are studied physical-chemical properties of the gipsym cement-pozzolanic binder, hardening 28 days. The X-ray phase analysis showed that the gipsym cement-pozzolanic stone contains the following hydrate phases: $CaSO_4 \cdot 2H_2O$; ettringite; hydroaluminate of calcium of composition C_4AH_{19}; hydrosilicates calcium of C-S-H (I) and in the form of impurity SiO_2 (possibly from a metakaolin) (fig. 4). Addition to GCPB of the modifying additives doesn't change composition of hydrate phases, and changes only a ratio between phases.

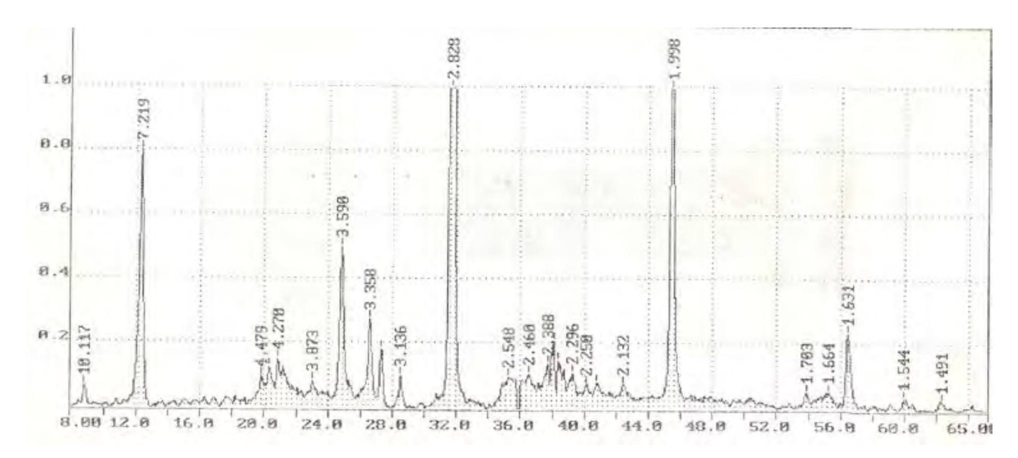


Fig. 4. The roentgenogram of the GCP-stone hardening 28 days

These results are confirmed by data of the differential and thermal analysis and electronic microscopy. DTA shows that at introduction of the modifying additives there is a minor change of temperature of dehydration of two-water plaster, an ettringit and decomposition of hydrosilicates of calcium.

The structure of a stone on the basis of gipsym cement-pozzolanic binder quite dense is also presented by calcium sulfate dihydrate crystals, calcium hydrosilicates, hydroaluminates and ettringite (fig. 5, a). Portlandit isn't observed. $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ crystallizes in the form of hexagonal prisms, their length l = 12-20 microns and thickness 1-2 microns. Crystals of an ettringit the very the small: l = (1,2 -1,5) micron, d = (0,1-0,2) micron and the quantity them is insignificant. Calcium hydrosilicates are

allocated in the form of cellular-spongy structure from films C-S-H thickness 15-25 nanometers, which were formed on puzzolanichesky reaction.

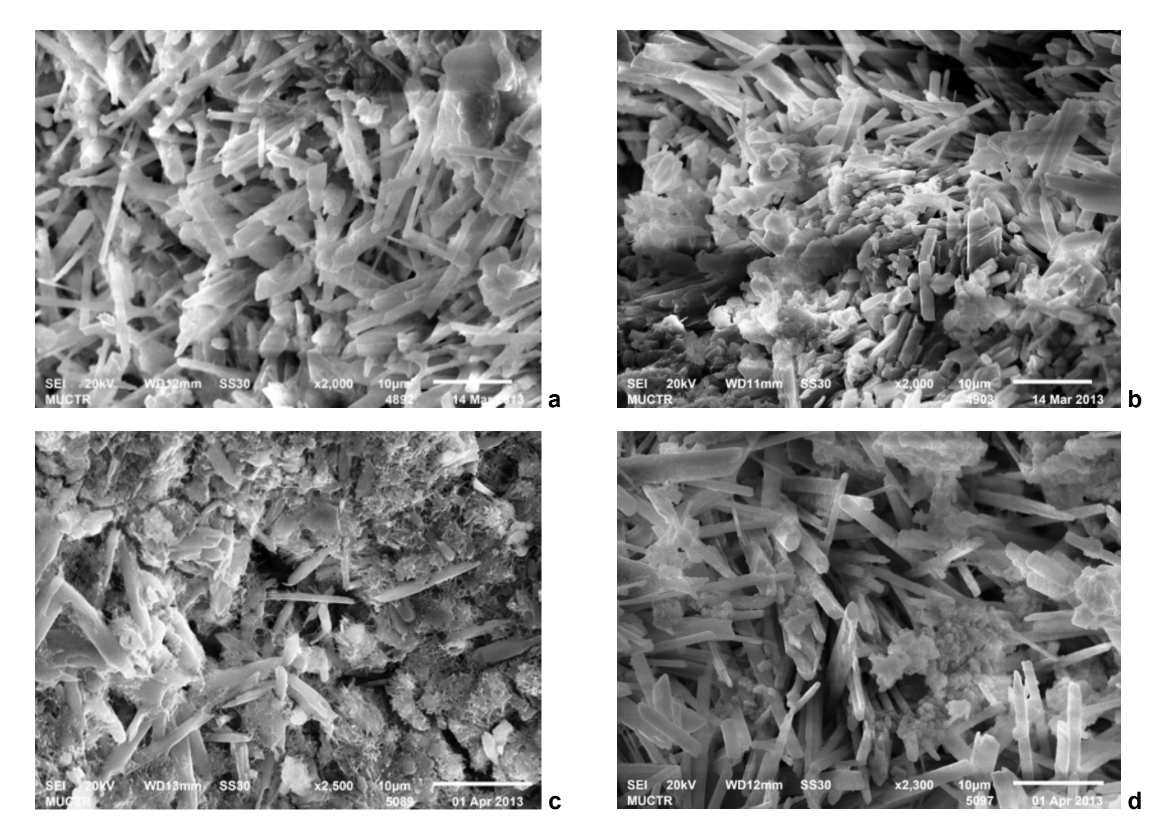


Figure 5. Structure of GCPB (AMA – a metakaolin) hardening 28 days in the presence of additives: a – without additives, b – 0,2% of Melflux, c – 0,5% of Hercules, d - 0,5% of Vinnapas

Action of polymeric additives is based on reduction of number of germs, to delay of their growth and to education on grains of the unit of the adsorptive (molecular) film. Owing to the phenomenon of selective adsorption surface-active substances form films on sides of crystals, which grow from solution, generally on sides with big superficial activity. These films detain the growth rate of crystals, and also influence their form, approaching it to globulyarny, by reduction of growth in any direction. It causes reduction of the sizes and change of a form of crystals, first of all, two-hydrate of sulfate of calcium.

In the presence of Melflux the size of crystals of two-hydrate of sulfate of calcium decreases to 7…16 microns, but thus the ratio length/thickness (l/d) doesn't change (fig. 5, b). Introduction of Hercules leads also to reduction of the sizes of crystals (to 5…10 microns), however the relation of l/d decreases with 10 to 6, i.e. crystals, are as if thickened (fig.5, c). Vinnapas slightly reduces length of crystals (to 9…15 microns), but significantly increases their thickness – to 0,4…1,5 microns (fig. 5, d).

Melflux has practically no impact on habitus crystals of an ettringite. In the presence of cellulose ether length of crystals of an ettringite of l decreases to 0,3-1,0 microns, and diameter of d decreases to 0,05-0,07 microns. Vinnapas promotes formation of shorter and thick crystals.

The received results show, that change of morphology of crystals in the presence of polymeric additives is reflected in strength characteristics and other properties of the binder. Therefore it is possible, predicting nature of change of the size and a form of crystals at the microstructural level, to regulate physicomechanical properties of materials.

Conclusions

Influence of the modifying additives on GCPB properties with various puzzolanovy additives – bergmeal, kremnegely, a metakaolin is studied. Presence of additives of hypersoftener, redispersed polymeric powder and cellulose ether changes nature of crystallization of new growths, first of all two-water plaster, that leads to change strength characteristics and other properties of the binder. Therefore, knowing change of morphology of crystals of hydrate phases in the presence of additives, it is possible to regulate various properties of materials.

When using a metakaolin as a part of GCPB in combination with a complex of the modifying additives (Melflux 5581 + Vinnapas 8034H + Hercules 7591), it turns out waterproof, frost-resistant and corrosion-resistant binder, which durability increases by 20-23%, porosity decreases by 1,5 times, the coefficient of water resistance increases for 10-15%.

References

[1] Ferronskaya, A. V.: *Development of the theory and practice In the field of the plaster binder substances,* Col. "Development of the theory and technologies in the field of silicate and plaster materials", V. 1. – M., MGSU, 2000. – pp. 47-56.

[2] Korovyakov, V. F.: *Plaster dry mixes*, Dry plasters and mortars 4 (2008), p. 30-33.

[3] *1.WEIMARER GIPSTAGUNG*, Weimar Gypsum Conference. 30-31 Marz 2011, Weimar, 2011. – 452 p.

[4] Potapova, E.N.; Isaeva, I.V.: *Improvement of Water Resistance of Gypsum Binder*, Construcrion Materials 7 (2012), pp. 20-24.

[5] Chozin, V.G.; Morozova, N.N.; Sagdatullina, D.G.: *High-strength composite plaster Binder for constructional concrete*. 2. Weimar Gypsum Conference, (26-27. Marz 2014. Weimar), Weimar, 2014, pp. 225-322.

[6] Sivkov, S.P.; Matuchina, O.N.; Zaychev, A.E.; Golunov, S.A.: *Influence of degree of a redispergation of polymeric powders on properties dry construction смесй on the basis of construction plaster*, Dry plasters and mortars 1 (2008), p. 5-8.

[7] Specifications 21-31-62-89 *"The Gipsum-cement puzzolanic binder substance". Specifications*. – M.: Standards Publishing House, 1989. – 19 p.

Autors:

Prof. Dr. –Ing. habil Ekaterina N. Potapova 55pen@mail.ru
Bachelor Anna S. Manuchina
RCTU names D.I.Mendeleev
ul. Gerojew Panfilowzew 20, korp.1, str.4
125480, Moskau, RF

Pritzel, C.; Sakalli, Y.; Trettin, R.

Calciumsulfatdihydrat als Beschleuniger für die Hydratation von Halbhydrat

1. Einleitung

Ein typsicher Beschleuniger in calciumsulfatbasierten Bindemitteln sind Kristallkeime auf Basis von Dihydrat. In diesem Zusammenhang ist es von besonderem Interesse wie viel Dihydrat zugegeben werden muss, um eine optimale Beschleunigungswirkung zu erreichen und warum bei größeren Mengen von Dihydrat die Festigkeit des entstehenden Gipssteins deutlich absinkt. Außerdem wurde der Einfluss der Mahlfeinheit von Halbhydrat und Dihydrat auf die beschleunigende Wirkung untersucht. Aus diesem Grunde wurde zunächst die Kinetik der Reaktion verschiedener Halbhydrate mit Wasser mit Hilfe der Wärmeflusskalorimetrie untersucht. Danach wurden 2%, 5%, 10%, 20%, 50% und 100% Dihydrat zugegeben, wobei die Halbhydratmenge konstant gehalten wurde.
Es zeigte sich, dass der größte Einfluss auf die Beschleunigung zwischen 2% und 5% Dihydratzugabe zu verzeichnen ist.
Die Ruhephase in der DCA-Kurve wird durch Zugabe von Dihydratkeimen auch in kleinen Mengen vollständig unterdrückt.
Die Mahlfeinheit des Halbhydrates hat ohne Zugabe von Dihydrat einen deutlichen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit, wird Dihydrat als Keim zugegeben dominiert dies die Beschleunigung sehr stark und dadurch wird der Einfluss der Halbhydratfeinheit unterdrückt.
Die Dihydratmahlfeinheit hat einen deutlichen Einfluss auf die beschleunigende Wirkung der Dihydratkeime.
In einem weiteren Schritt sollte geklärt werden, welchen Einfluss die anderen Kristalle als Keimbildner haben. So wurden Bariumsulfat, Calciumchlorid und Anhydrit als alternative Keime getestet. Es wurde festgestellt, dass keine dieser Substanzen die Ruhephase bei der Reaktion unterdrücken kann.

2. Experimentelles und Ergebnisse

Mit Hilfe der Wärmeflusskalorimetrie wurde untersucht wie es sich auswirkt Dihydrat als Beschleuniger zu Halbhydrat zu geben. Hierzu wurden zunächst 2 g Halbhydrat in ein Reagenzglas und 2 g Wasser in eine Spritze eingewogen und die Spritze in das Reagenzglas gegeben. Die so erzeugte Messzelle wurde in ein Kalorimeter gegeben. Nach einer Stationierungszeit von zwei Stunden wurde die Reaktion durch einspritzen des Wassers gestartet und die freiwerdende Reaktionswärme aufgezeichnet. Die Messung wurde mehrfach unter Zugabe unterschiedlicher Mengen von Dihydrat wiederholt. Die Wassermenge und die Halbhydratmenge wurden dabei konstant gehalten. Da keine Änderung der Menge an reaktiven Bestandteilen eingetreten ist, müsste die Reaktionswärme konstant sein, wenn das zugegebene Dihydrat keinen Einfluss haben würde. Es ist darauf zu achten, dass genug Wasser zugegeben wird um die gesamte Probe gleichmäßig zu benetzten. Um dies sicherzustellen, wurde der relative hohe Wasser / Gips-Wert gewählt. Die zugegebene Dihydratmenge wurde von 2% bezogen auf die Halbhydratmenge bis zu 100% (also eine 1 zu 1 Mischung Halbhydrat zu Dihydrat) variiert außerdem wurden verschiedene technische Halbhydrate und Dihydrate einge-

setzt. Als Beispiel wurde ein im Sattdampfautoklaven hergestelltes Alpha-Halbhydrat und ein Dihydrat von Riedel-De Haen ausgewählt (vergl. Abb. 1 und 2).
Aus Abbildung 1 wird deutlich, dass die Zugabe von Dihydrat dafür sorgt, dass die Induktionsperiode unterdrückt wird. Dies lässt darauf schließen, dass mit steigendem Anteil an Dihydrat der Keimbildungsmechanismus von einem homogen dominierten zu einem heterogen dominierten Mechanismus verschoben wird.

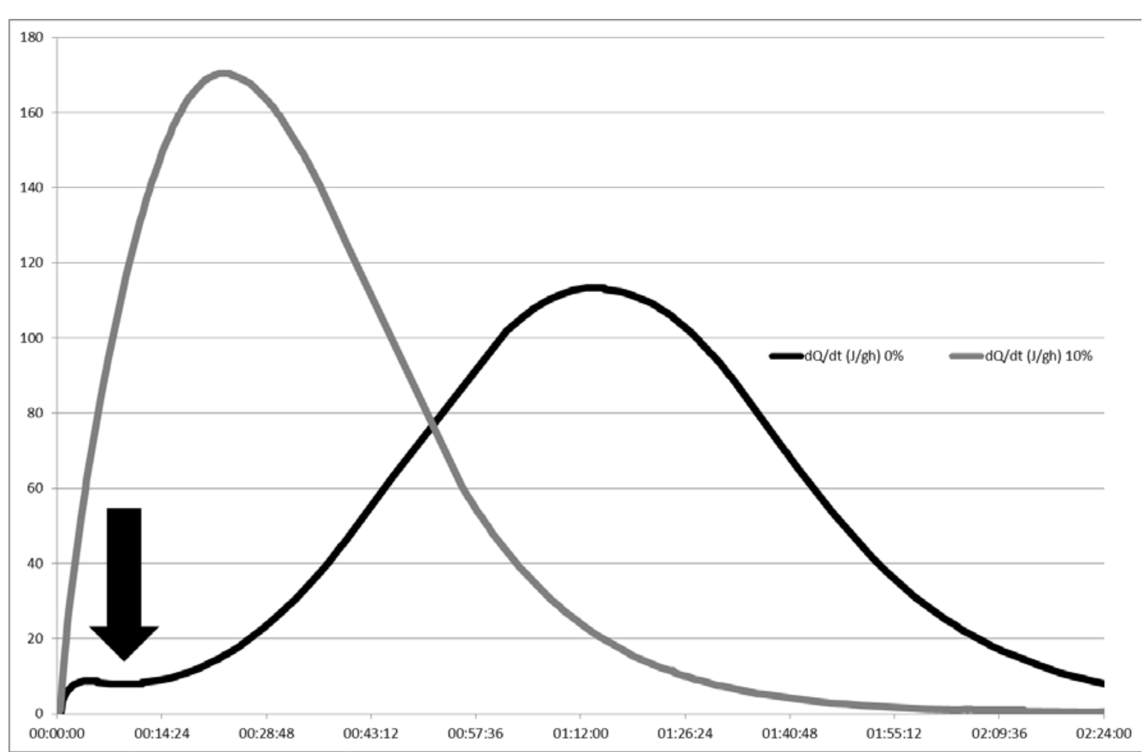


Abb. 1: Wärmeentwicklungsrate Halbhydrat mit Wasser und mit Wasser und 10% Dihydrat

Der Einfluss unterschiedlicher Dihydratmengen wird in Abbildung 2 dargestellt.
Deutlich lässt sich erkennen, dass mit steigender Dihydratmenge der Anstieg der Reaktionswärme steiler wird.

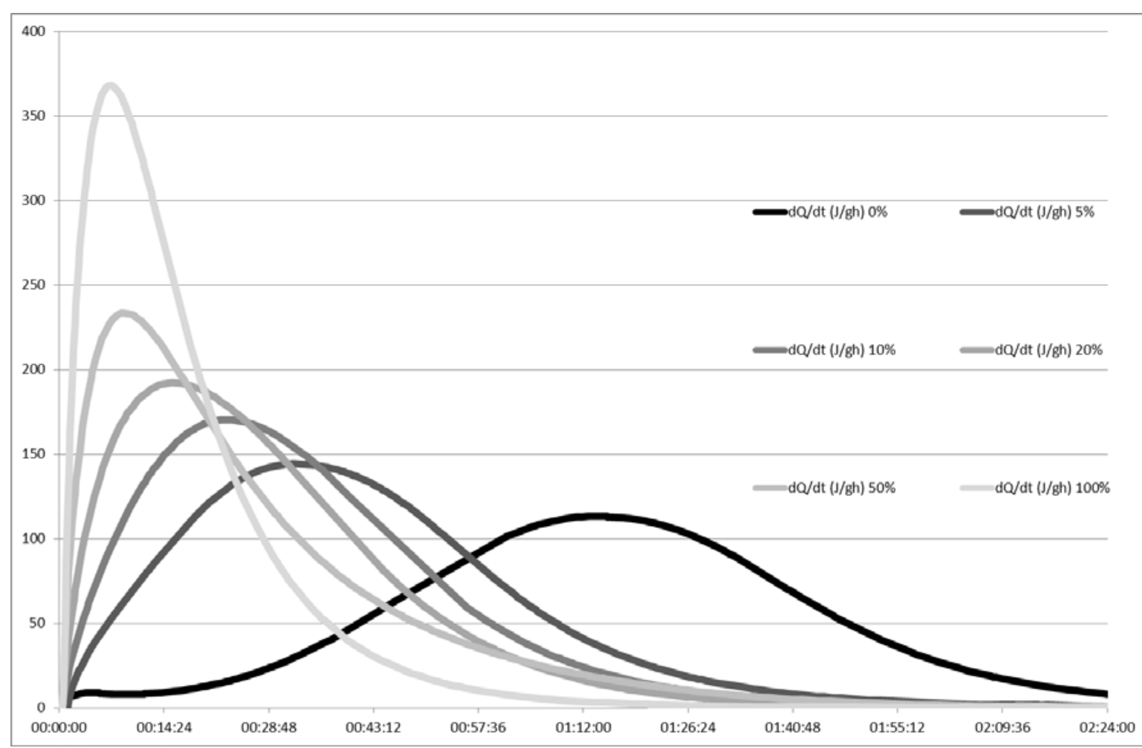


Abb. 2: Wärmeentwicklung der Reaktion von Halbhydrat mit Wasser bei unterschiedlichen Mengen an Dihydrat.

Theoretisch müssten sich, ein Mischmechanismus der Keimbildung vorausgesetzt, zwei Generationen von Dihydratkristallen finden lassen. Zum einen müsste es Dihydratkristalle geben, die durch Wachsen der zugegebenen Keime entstanden sind und zu anderen kleinere die durch homogene Keimbildung entstanden sind. Außerdem konnte, wie erwartet eine beschleunigende Wirkung des Dihydrates beobachtet werden.

Um dies zu prüfen wurden die bei der Wärmeflusskalorimetrie entstandenen Proben mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie betrachtet.
Bei der Probenpräparation hat sich herausgestellt, dass die Proben mit steigendem Dihydratanteil an Festigkeit verlieren. Dies ist bislang allerdings nur eine qualitative Beobachtung die in Zukunft näher untersucht wird.
Die Proben für die REM-Untersuchungen wurden hergestellt indem mit einer Zange kleine Probestücke aus der DCA-Probe entnommen wurden. Diese Proben wurden zunächst in einem Trockenschrank bei 35 getrocknet und anschließend mit Silberkleber auf einem REM-Probenträger fixiert.
Beispielbilder die die Annahme bestätigen, dass zwei Kristallgenerationen gefunden werden können sind in den Abbildungen 3 bis 6 zu sehen. Bei der Referenzprobe und bei der Mischung mit dem höchsten Anteil an Dihydrat konnte nur eine Kristallgeneration gefunden werden. Im Falle des reinen Halbhydrates liegen keine Dihydratkristalle vor die wachsen können und dass eine Keimbildung nur zu einem Zeitpunkt der Hydratation stattfindet wurde in einem gesonderten Beitrag beschrieben. Im Falle der höchsten Dihydratmenge konnte die homogene Keimbildung fast vollständig unterdrückt werden.

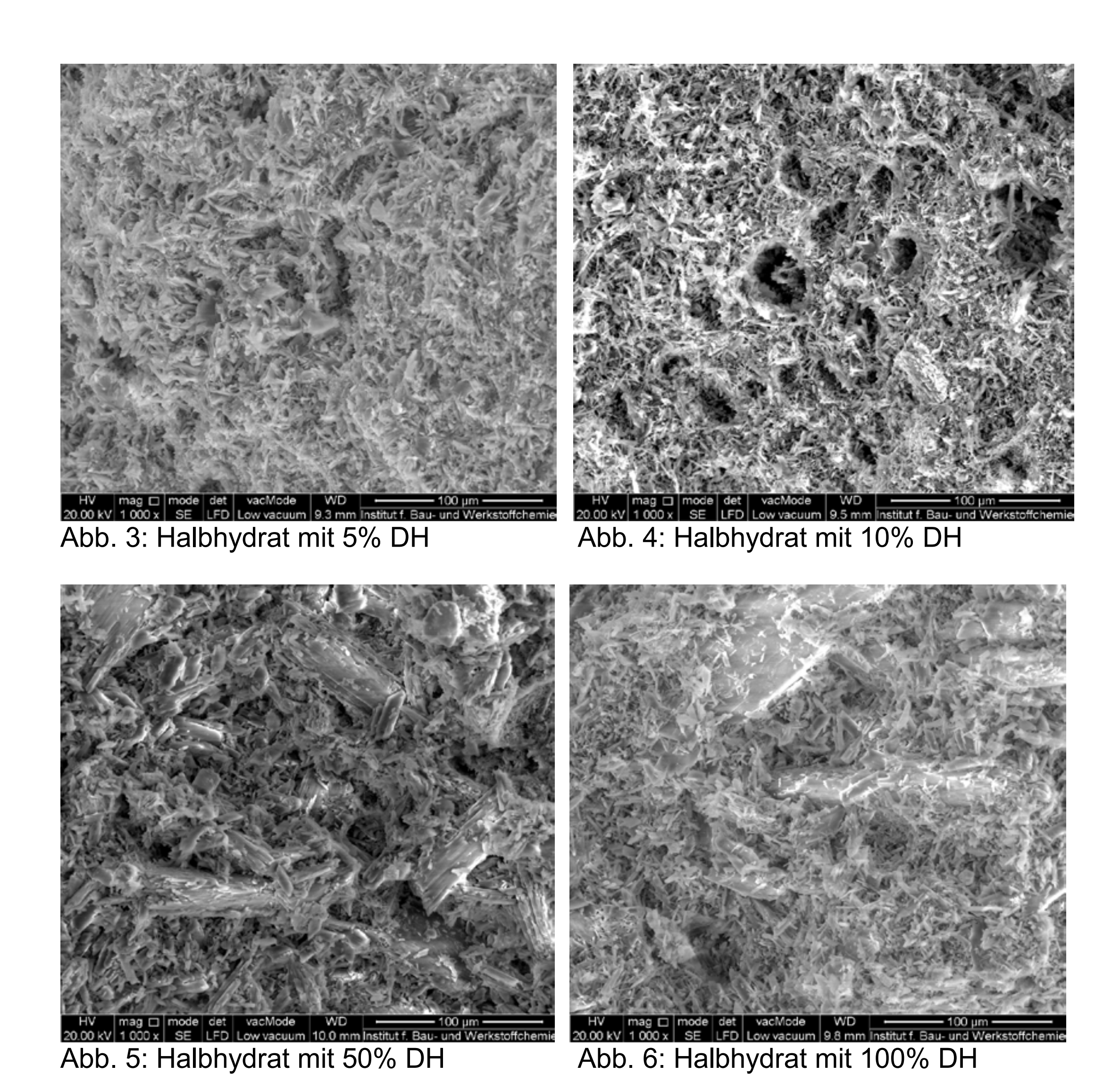


Abb. 3: Halbhydrat mit 5% DH

Abb. 4: Halbhydrat mit 10% DH

Abb. 5: Halbhydrat mit 50% DH

Abb. 6: Halbhydrat mit 100% DH

Mit Hilfe der optischen Mikroskopie wurde die Hydratation von Halbhydrat mit und ohne Dihydrat untersucht. Durch diese Untersuchungen konnten die Beobachtungen der Rasterelektronenmikroskopie bestätigt werden und das Kristallwachstum sowie der Hydratationsverlauf *in situ* verfolgt werden. Beispiele folgen in den Abbildungen 7 bis 10.

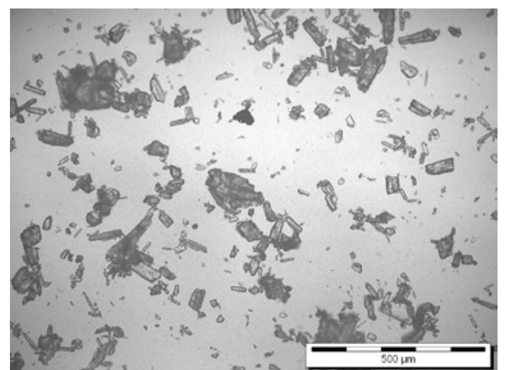


Abb. 7: Alpha Halbhydrat mit
5% DH Reaktionsbeginn

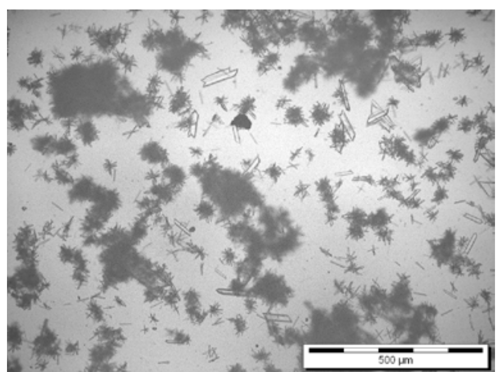


Abb. 8: Alpha Halbhydrat mit
5% DH nach 180 Minuten

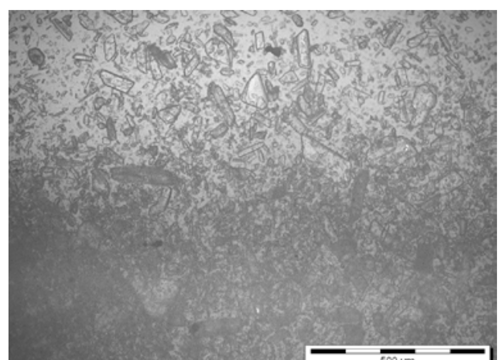


Abb. 9: Alpha Halbhydrat mit
100% DH Reaktionsbeginn

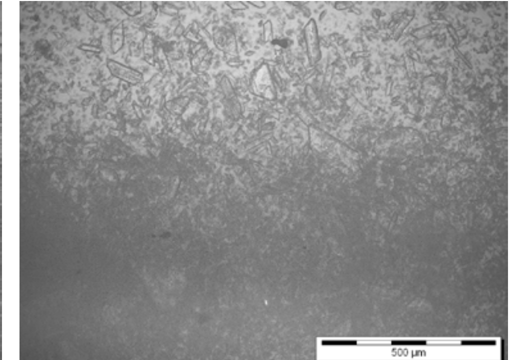


Abb. 10: Alpha Halbhydrat mit
100% DH nach 180 Minuten

In einem weiteren Schritt wurden sowohl das Dihydrat als auch das Halbhydrat gemahlen. Das gemahlene Dihydrat wurde als Keim bei der Messung der Wärmeentwicklung bei der Hydratation des Halbhydrates eingesetzt (Abb. 11). Hierbei hat sich gezeigt, dass das Mahlen des Halbhydrates wie erwartet beschleunigend wirkt, allerdings wird dieser Effekt durch die Zugabe von Dihydrat als Beschleuniger aufgehoben. Ein Mahlen des Dihydrates erhöht die Anzahl an zugegebenen Keimen und daher wirken feinere Dihydrate stärker beschleunigend. In Diagramm 1 sind die Maxima des Peaks der Hauptreaktion in Minuten für alle gemessenen Proben aufgeführt.

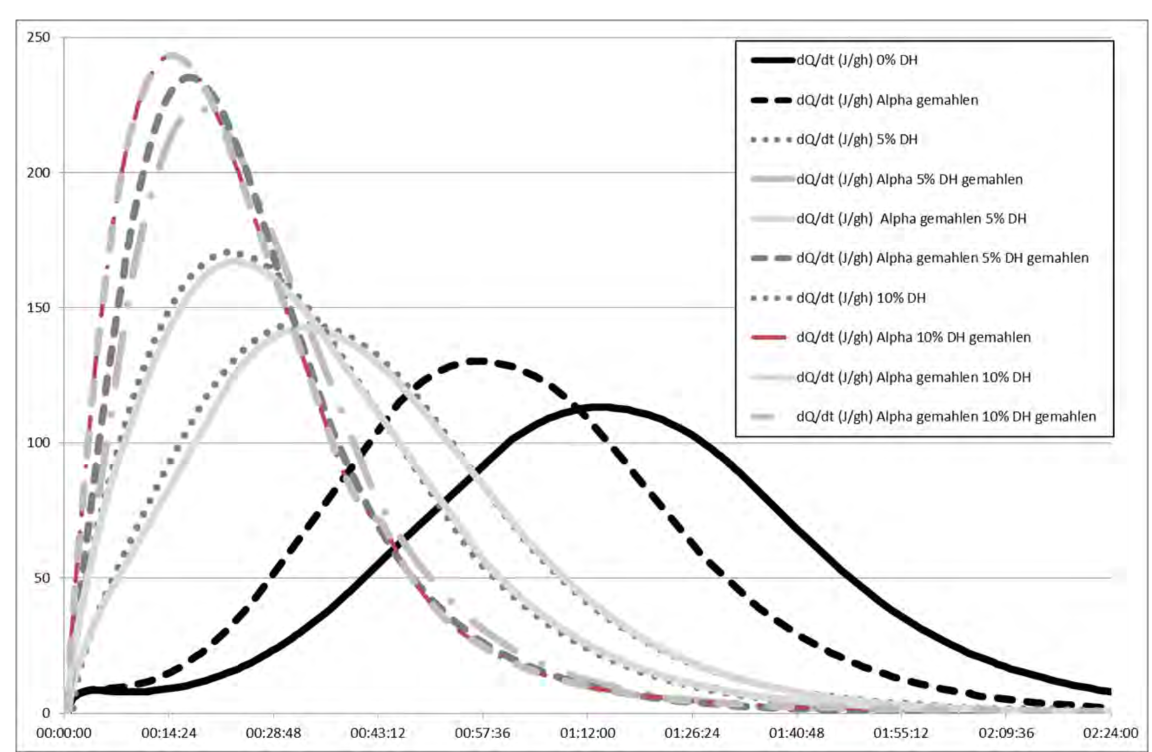
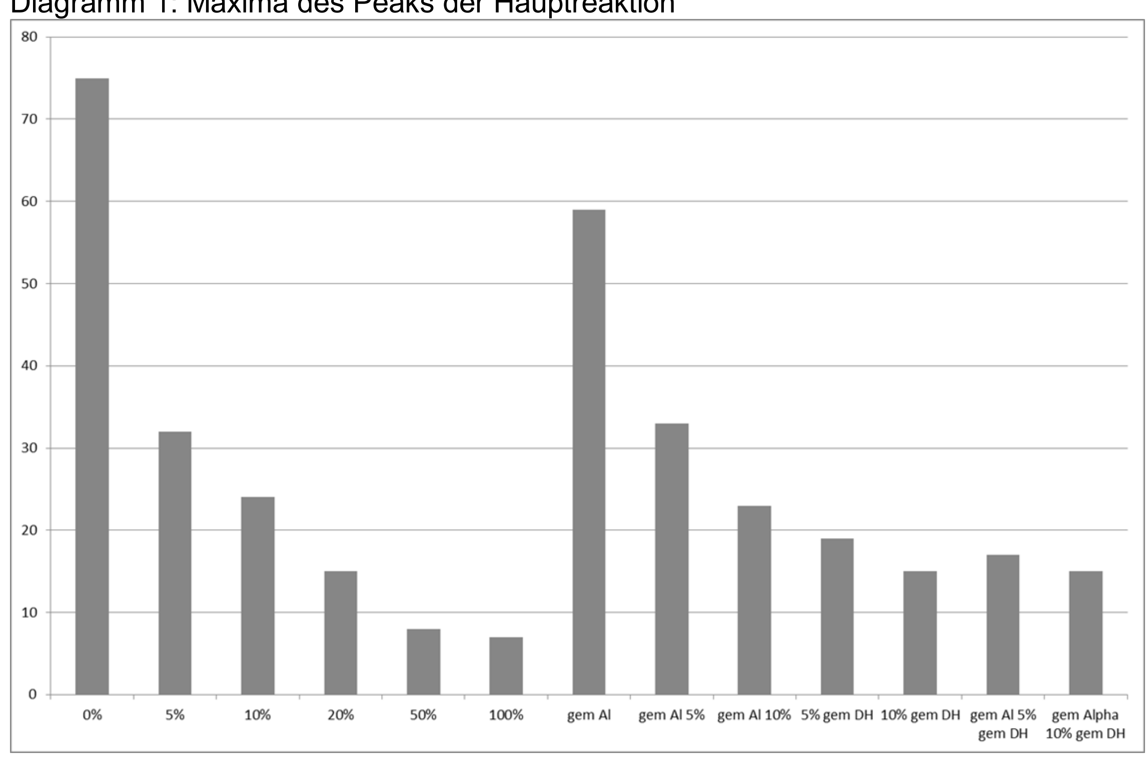


Abb. 11: Einfluss der Mahlung auf die Wärmeentwicklungsrate


Diagramm 1: Maxima des Peaks der Hauptreaktion



3. Zusammenfassung und Diskussion

Mit Hilfe der vorliegenden Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass der stärkste beschleunigende Effekt durch die Zugabe von Dihydratkristallen schon bei sehr geringen Mengen an Dihydrat erreicht werden. Außerdem wurde festgestellt, dass ein Aufmahlen des Diyhdrates vermutlich einen größeren Effekt hat als ein Aufmahlen des Halbhydrates, wenn Dihydrat als Beschleuniger verwendet wird.
Der Mechanismus der Keimbildung wird mit steigendem Dihydratgehalt hin zu einer „heterogenen“ Keimbildung verschoben. Es ist jedoch zu beachten, dass es sich um „heterogene“ Keime des ohnehin gebildeten Reaktionsproduktes handelt.

Literatur

[1] M. Müller; H.-B. Fischer; H.-U. Hummel; L. Scheller; Acceleration of the setting of hemihydrate plaster with calcium sulfate dihydrate; ZKG Volume 62; No. 3; Pages 47- 53; (2009)

[2] M. Müller; Die Abbindebeschleunigung von Stuckgips durch Calciumsulfatdihydrat; Dissertation; Kassel University Press GmbH; (2007) ISBN: 978-3-89958-328-1

Ansprechpartner:

Dr. Christian Pritzel
Institut für Bau- und Werkstoffchemie
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11
D – 57076 Siegen
pritzel@chemie.uni-siegen.de

Prof. Dr. Reinhard Trettin
Institut für Bau- und Werkstoffchemie
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11
D – 57076 Siegen
trettin@chemie.uni-siegen.de

Dr. Yilmaz Sakalli
Institut für Bau- und Werkstoffchemie
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11
D-57076 Siegen
sakalli@chemie.uni-siegen.de

Samigov U.N., Samigov N.A., Djalilov A.T., Karimov M.U., Majidov S.R.

Creation and research of high-strength and waterproof plaster compositions with the activated mineral fillers and supersoftener

1. Indroduction

In recent decades, high-molecular surfactants have proliferated. Application of high-molecular surfactants caused their special properties, the main of which are: the ability to stabilize dispersions and emulsions by adsorbing amphiphilic macromolecules at the interface, preventing aggregation of particles; effect on the rheology of fluids and dispersions; the ability to form physical gels; the ability to cause the aggregation of particles in a stable dispersion systems to facilitate the separation of liquid and solid phase, modification of surface properties during adsorption on them to ensure the wettability, solubilization of hydrophobic substances [1].

High-molecular surfactants can be extremely effective due to the steric factor, because it does not lose the ability to be adsorbed at the interface in the presence of its volume and structure of large hydrophilic moiety (often polyoxyethylene fragments). The peculiar structure of most effective superplasticizers for cement and plaster systems is the presence of aromatic rings in the molecule. Additives, that do not contain aromatic systems, in most cases have relatively smaller plasticizing activity. The presence in the molecule of superplasticizer polar functional groups - SO_3H, - NH_2, -COOH, - OH etc. is important, firstly, it promotes solubility of the additive in the water, secondly, some of which interacts with the surface during the adsorption of superplasticizer.

2. Experimental program

2.1. Experimental Process

Thermal analysis of cement stone with superplasticizer Dj-1

In the thermogram of cement paste normal hardening revealed three major endothermic effects caused by the removal of the adsorbed water of hydration of the gelatinous products and crystal water from the calcium aluminate hydrosulfite (140 °C) and dehydration of $Ca(OH)_2$ (510 ° C) and $CaCO_3$ dissociation (800 ° C) [2].

Thermograms of clinker cement stone indicate the presence of two major phases - hexagonal calcium hydroaluminate C_4AH_{13} (150…190°C) and calcium carbonate $CaCO_3$ (730…770°C). A small endothermic trough at 100 ° C appeared at 28 days thermograms indicates the presence of water, finely divided adsorption related new

growths. Thermograms of Sample 2 are similar to those of the cement stone sample 1 to the position of the effects and nature of changes in the curves when the time. DTA curves cement stone sample 3 include endothermic effects removal of adsorption bound water (140...150 °C), dehydration of $Ca(OH)_2$ (480...500 °C) and decomposition of $CaCO_3$ (760 °C). Thermograms receive new endothermic effect at 170 ... 200 ° C, attributable to hexagonal hydroaluminate calcium Ca_4AH_{13}[3].

For a complete interpretation of the DTA curves cement stone is necessary to investigate the hydration products of individual minerals of cement clinker and hydration products of ground clinker behavior of differential thermal analysis of cement clinker with superplasticizer Dj-1.

Figure 1 shows the thermogram of cement stone, hydrated for 28 days with superplasticizer Dj-1. Endothermic effect at 130-140 ^{0}C is observed in all samples. This effect is partly due to the desorption of water from the capillaries lime-silica gel. The endothermic effect at 195-200 ° C reflects dehydration of adsorbed water (Table. 1 and 2).

CSH also has low temperature endothermic effect at 160-165 °C. Tobermorite gel resulting from hydration C_3S and alit, has similar thermal characteristics; endothermic effect at 140-150 °C due to the loss of adsorbed water, another peak at 570 °C, reflecting the thermal decomposition of the $Ca(OH)_2$. Observed endothermic effect at 790 ° C may be due to the presence of calcium silicate.

3. Results and discussion

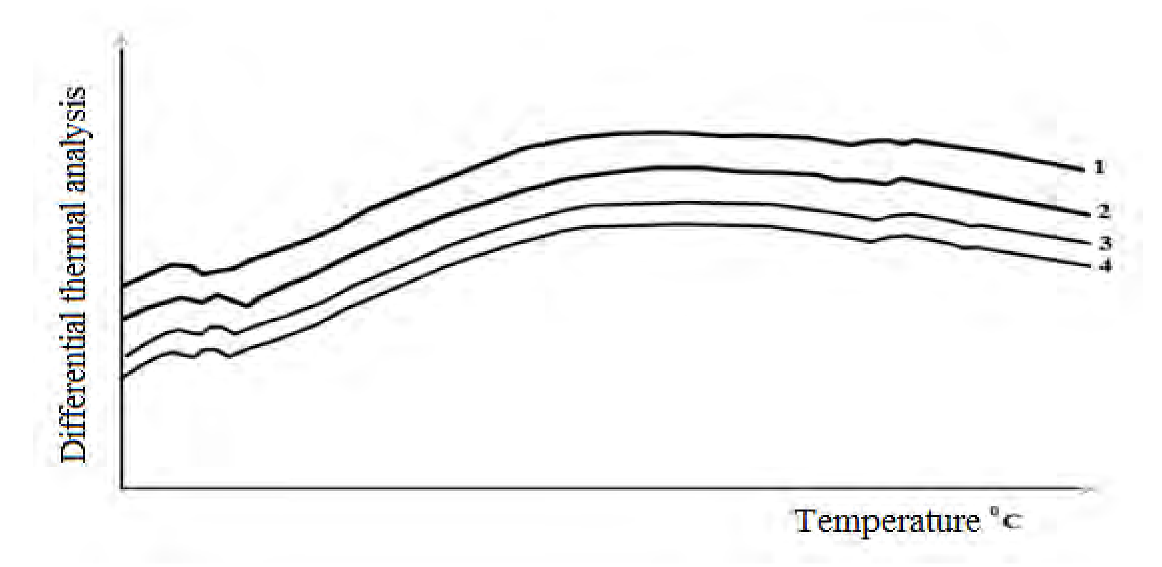


Figure 1. The curves of differential thermal analysis cement stone with superplasticizer Dj-1:
1- without additive; 2,3,4 with Dj-1 in an amount 0,5; 0,8; 1,0% respectively

Table 1.
Results of differential thermal analysis of cement stone with superplasticizer Dj-1

temperature interval endoeffects, K	The duration of heating, min	Amount of volatile matters, %	The rate of mass loss, %/min
Cement stone without additives			
391-431	14,44	2,17	0, 15
433-452	16,78	2,32	0,138
1043-1071	85,55	11,6	0,135
With superplasticizer 0.5%, by weight			
391-415	12,67	2,0	0,158
423-468	18,55	2,3	0,124
1038-1068	85,22	10,4	0,122
With superplasticizer 0.8%, by weight			
395-413	12,44	1,91	0,153
433-448	16,33	2,23	0,136
1023-1053	83,55	10,2	0,122
With superplasticizer 1%, by weight			
323-411	12,22	1,2	0,098
418-463	18,0	1,8	0,1
1018-1071	85,55	8,38	0,1

Table 2.
Results of differential thermal analysis

Samples	Endoeffects	Temperature, K		Total weight loss, %
		Beginning	Maximum	
Cement stone without additives	391-431	391	413	11,59
	433-452	433	443	
	1043-1071	1043	1052	
With superplasticizer 0.5%, by weight	391-415	391	393	10,4
	423-468	423	444	
	1038-1068	1038	1056	
With superplasticizer 0.8%, by weight	395-413	395	403	10,2
	433-448	433	440	
	1023-1053	1023	1042	
With superplasticizer 1%, by weight	323-411	323	402	8,38
	418-463	418	436	
	1018-1071	1018	1041	

As can be seen from Tables 1 and 2 in all samples, there are 3 corresponding endoeffects. In the first two endoeffect weight loss is not that big. These endoeffects are, above all, the removal of weakly bound and adsorbed water from the cement stone.

Observed endothermic effect in the range 745-798 °C may be due to the presence of calcium silicate and decomposing of superplasticizer Dj-1 in small amounts. By increasing the amount of superplasticizer Dj-1 in the cement stone decreases the total weight loss (Figure 2).

In the study samples thermogravimetric curves can observe a sharp change in weight loss in the first two endoeffects in cement stone with addition of superplasticizer Dj-1, and in cement stone without the additive, these changes are minor [4].

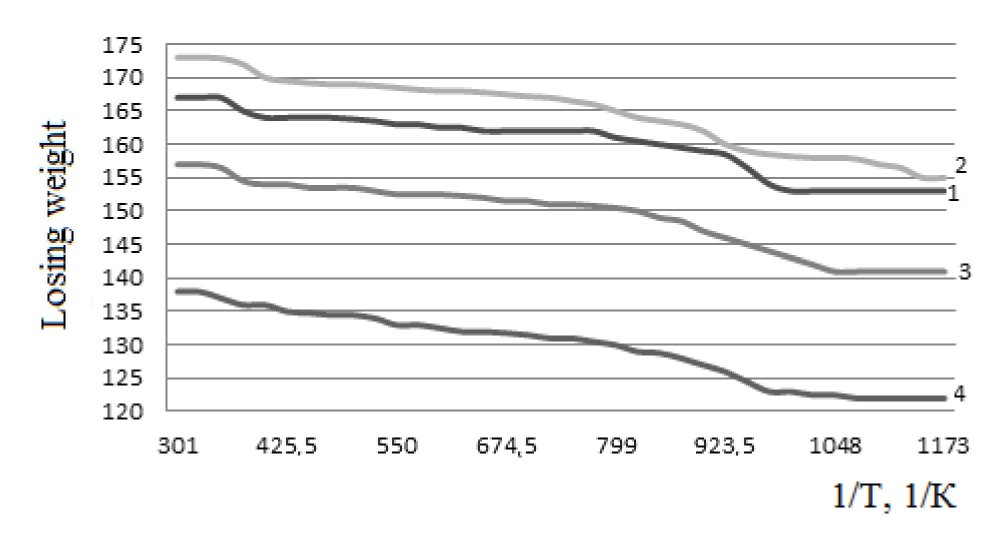


Figure 2. TGA curves of cement stone with Dj-1:
1- without additive; 2,3,4 with Dj-1 in an amount 0,5; 0,8; 1,0% respectively.

IR spectroscopic analysis of cement stone with superplasticizer Dj-1.

Studied the structure of cement stone with Dj-1 by IR spectroscopy. The consumption of J-1 is 0.5, 0.8 and 1.0% by weight of cement. The results are shown in Fig. 3.

In the IR spectra of hydrated minerals $C_{12}A_7$ CA and CA_2 an intense band with maximum absorption at 520 cm^{-1}, which refers to the stretching vibrations of Al - O in AlO_6 - octahedra. Bands with maxima at 1150, 1020, 970 and 920 cm^{-1} on the IR spectra of hydrated $C_{12}A_7$ CA and CA_2 are due to deformation vibrations of -OH bonds gibbsite. In the area of stretching vibrations of -OH groups of the band at 3400 cm^{-1} refers to C_3AH_6, and the rest belong to the -OH groups gibbsite molecular water. Therefore, IR spectra show the change of coordinate aluminum atoms in the hydration of calcium aluminates, the transitions of tetrahedral coordination (not hydrated minerals) in octahedral (hydrate phase) to form a parallel return -OH. The nature of the hydration activity of calcium aluminate is determined by analysis of their crystal-structure [5].

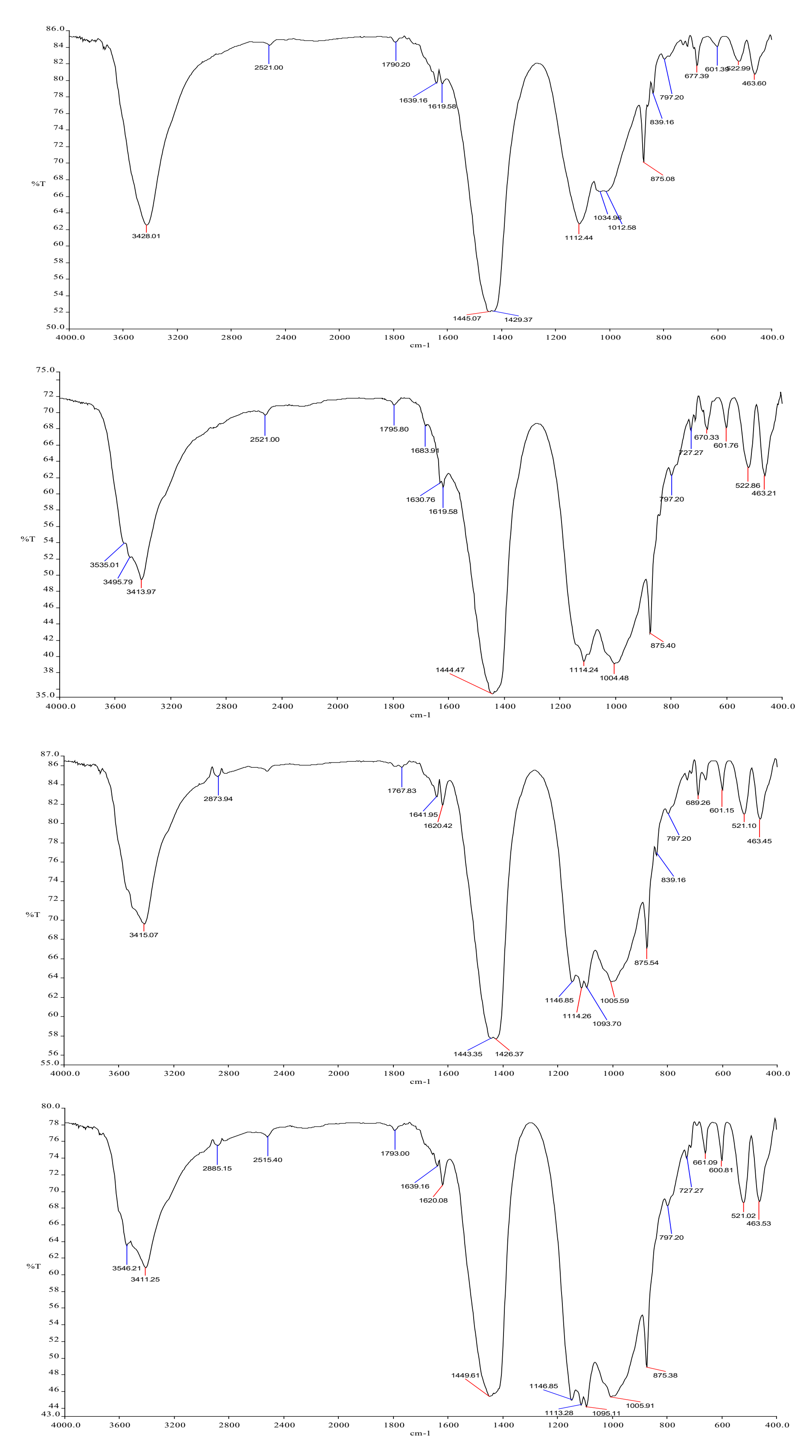


Figure 3. IR spectra of the cement paste with J-1: 1- without additive; 2,3,4 with Dj-1 in an amount 0,5; 0,8; 1,0% respectively.

Changing the coordination atoms of aluminum and iron in the process of hydration C_2F and C_4AF allow us to determine the IR spectroscopic studies. In the IR-spectrum no hydrated CF band with absorption maxima at 680 and 580 cm^{-1} due to stretching vibrations of tetrahedral groups [FeO_4], and a band at 435 cm^{-1} belongs to the stretching vibrations in the octahedra [FeO_6]. Hydrated C_2F characteristic decrease in absorption main bands at 580 cm^{-1} and the increase in absorption at 470 cm^{-1} or less, which indicates the transition of iron from tetrahedral coordination in octahedral. The bands at 890 and 795 cm^{-1} corresponds to bending vibrations of OH groups in getite and their stretching vibrations occur in the area with a maximum absorption at 3435 cm^{-1}. The band at 3400 cm^{-1} is due to stretching vibrations of the -OH group of calcium hydroxide and the band at 877 cm^{-1} vibrations carbonate group. A similar decrease in absorption baseband absorption maximum and the shift towards lower wavenumbers to 527 cm^{-1} is observed in the hydrated C_4AF. However, in this case in the area stretching vibrations of OH-groups is not intense band with a peak at 3135 cm^{-1} and the main band in the region 900-450 cm^{-1} is more diffuse and in a stone C_4AF not available oxyhydroxides type -FeOOH.

4. Conclusions

The results of DTA of cement stone with superplasticizer Dj-1 indicate that, there is an amorphous or poorly crystallized calcium hydroxide. It was found the change in morphology of $Ca(OH)_2$ as a result of the isomorphic substitution of hydrogen atoms of silicon and other elements in the interstices between the layers.

Based on the IR spectra, the change in concentration J-1 alters ionic strength of the fluid mixing, which affects the degree of dispersion of primary particles of cement and the probability of formation of hydrogen bonds in hydrating system. The effect of dilution the cement paste is observed in the formation and polarization of symmetric hydrogen bonds regardless of whether administered electrolytes, accelerating or delaying the hardening process. The concentration of electrolyte additive, in which the minimum water demand of cement, as a rule, corresponds to the maximum strength of the cement stone.

The addition of surfactants and salts of nonferrous metals in the cement matrix significantly lengthens the induction period. The mechanism of this effect is due to the suppression of nucleation hydrosilicates, embryo growth and crystallization of calcium hydroxide. Adsorbed at the interface of the dispersed phase in the crystal lattice defect points clinker minerals these additives reduce the surface energy and prevent the

formation of condensation nuclei.

References:

[1] Chistykov B.E. Theory and Practical application aspects of Surfactants in : Surfactants: Chemistry. Interfacial Properties, application / B.E. Chistykov // ced V. Femerman. - vol. 13. - 2001. - P. 511-618.

[2] Vlasova N.N., Markitan I.G. Adsorption of biogenic amines on the surface of the fumed silica from aqueous solution// Colloid Journal. - 2006. - V. 68, №3.-P. 421-423.

[3] Karimov M. U., Djalilov A.T. The study of the rheological properties of water - cement mortar and mechanical properties of the cement paste with the addition of plasticizers based on the multivalent alcohols // Uzbek chemical journal. – Tashkent, 2014, – №1, –P. 24-27.

[4] Karimov M. U., Djalilov A.T., Samigov N.A. The study and comparison of the influence of Na-polycarboxylate on physical and mechanical properties of cement systems // Universum: Chemistry and Biology: electronic scientific journal. 2014. № 1 (2) URL: http://7universum.com/ru/nature/archive/search-2/item/838

[5] Karimov M. U., Djalilov A.T., Samigov N.A. The study of the IR spectra of synthesized superplasticizer.// Uzbek chemical journal. –Tashkent, 2013., №4. P.19-22.

Autors:

Dr Tech. Sci.. Samigov N.A. samigov@mail.ru

Tashkent Architecture and

Construction Institute

Navoi str. 13

100011 Tashkent

Tschernyschowa N.W., Lessowik W.S., Fischer H.-B., Drebesgowa M.J.

Gipshaltige Kompositbindemittel –Zukunft des ökologischen Bauens*

In den letzten Jahren in der ganzen Welt gibt es Umweltprobleme, die die Umwelt des Menschen seinem Gesundheitszustand signifikant beeinflussen. Schreiben wesentlichen Beitrag zur Lösung der Probleme der modernen Welt ist auf die Intensivierung und Umsetzung der Betontechnologie, eine neue Generation möglich - "grüne Verbundwerkstoffen" (Abbildung 1). Ein besonderes Merkmal dieser Materialien ist die Berücksichtigung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der einzelnen Komponenten von Beton und Mörtel, Training Geschichte ihrer Wechselwirkung untereinander, eine bewusste Wahl der Methoden der Aktivierung und Modifikation von mechanischen, physikalischen, chemischen, biologischen und kombinierte äußere Einflüsse.

Diese Anforderungen werden in vollem Umfang die wasserfest und kältebeständig Gipsverbundwerkstoffe, deren Herstellung erfordert heute eine Erweiterung der Palette von deren Verwendung und Aktualisierung der technischen Lösungen auf der Grundlage der neuesten wissenschaftlichen Errungenschaften.



Abbildung 1 - Hintergrund Anwendung des Verbundwerkstoffe Gips in dem Gebäudekomplex der Russischen Föderation

Gipsbasis Verbundwerkstoffen, ohne dass Störungen im natürlichen Stoffkreislauf erhalten. Aufgrund der einzigartigen chemischen Umwandlung von Roh-Gips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) erhaltenen Gipsbindemitteln, Materialien und Produkte mit der gleichen chemischen Formel, die in der Gips eingebettet ist:

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O 100..160\,° \rightarrow CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O + 1{,}5N_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O \quad (1)$$

Gips Stein — Gipsbindemittel — Gips Verbundwerkstoffe und Artikel

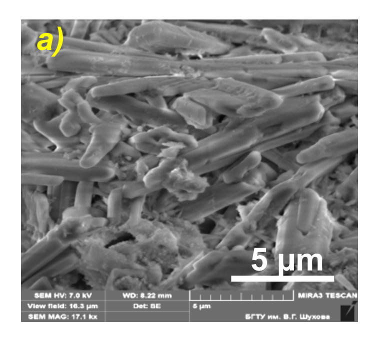
Der Übergang zur großtechnischen Produktion von Composite-Gips-Bindemittel anstelle von Portland-Zement in der Welt wird die Umwelt des Menschen durch die Verbesserung der Umweltsituation (Reduzierung der atmosphärischen Emissionen von CO_2 und anderen schädlich für die menschliche Gesundheit und die Umwelt von Stoffen), eine signifikante Reduzierung des Energieverbrauchs von Baumaterialien auf Basis sie zu halten, beschleunigen den Bau von Gebäuden und Strukturen und andere. Umfangreiche nutzen sie ist besonders in Russland, da die Hälfte der Weltreserven prospektiert Ablagerungen von Gips in ihrem Gebiet vorhanden ist.

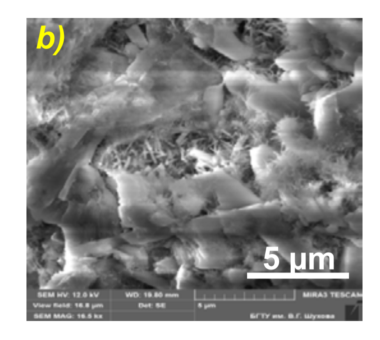
In dieser Hinsicht ist das Ziel der Arbeit, um die Effizienz der Produktion von umweltfreundlichen an der Rezeption und der Betrieb wiederhergestellt Verbundgipsbinder und eine breite Palette von Baumaterialien auf ihre Basis, unter Berücksichtigung der Entstehungsgeschichte von Rohstoffen zu verbessern.

Um die Leistung von Baustoffen zu verbessern ist notwendig, um GFP-Lösung, die Gips, Portlandzement mit Mineralstoffzusätze insbesondere Genese in einer einzigen Zusammensetzung und Bildung von stabilen Führungsstrukturen auf deren gemeinsamen Härten. In diesem Zusammenhang entwickelt die theoretischen Grundlagen für die Verbesserung der Effizienz der Produktion und Verwendung von wasserdicht und frostbeständig Gipsverbundwerkstoffe, ist es, eine GFP-basierten Gips, Portlandzement, Materialien für den Bau von neuen Arten von Mineralstoffen (polygenetische Komponente Siliciumdioxid-Grünsmetamorphosegrad, Beton und Schrott erhalten et al.) im Hinblick auf ihre Herkunft und organischer Additive.

Auf der Grundlage der richtigen, wissenschaftlich fundierte Gestaltung ihrer Struktur ein neues Modell der Strukturbildung von Verbundwerkstoffen durch Synthese in einer Matrix aus Calciumsulfatdihydrat nizkoosnovnyh hydroaluminosilicates Calciumsilikat und die dazu beitragen, die Festigkeit, Wasserbeständigkeit und Haltbarkeit des ausgehärteten Matrix (Abbildung 2) .

In einer ersten Stufe dient eine schnell härtende System auf Kosten der Synthese von großen Kristallen von Gipsdihydrat als kontrolliertes Frühstadium. Später, in einer zuvor erstellten Struktur bei der Hydratisierung von Klinkermineralien ist die Bildung eines neuen Typs einer bestimmten Weise organisierte Struktur von Mineralien und Dichtung aufgrund des Wachstums von Nano- und Mikrogröße nizkoosnovnyh Hydrosilikate Calcium und anderen Tumoren.





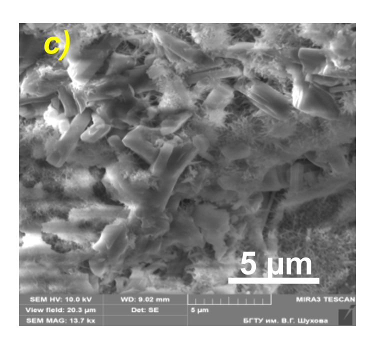


Abbildung 2 - erstarrtem Gefüge KGW:
a - nach 2 h; *b* - nach 7 Tagen *c* - in - 28 Tage

Anschließende Kristallisation der zuvor gebildeten Objekt und bilden Tumoren zweiten Generation Calciumhydrosilicaten reultate Interaktion freigesetzt Ca (OH) 2 bei der Hydratation alite röntgenamorph Partikel mit aktiven mineralischen Zusätzen, die Förderung der selbstdichtenden Systems und deren anschließende Selbstorganisation, die die endgültige Festigkeit und Wasserbeständigkeit des Materials zur Verfügung

stellt. Poren bewachsen mit kleinen Kristallen von Kalziumhydrosilikaten Führen einer Verstärkungsfunktion und bildet eine Dichtung um die Netzstruktur in Form von Gipspartikel eindringt ineinander Gitter, die die Festigkeit und Haltbarkeit von Gipszementstein wirkt (Abbildung 3) .

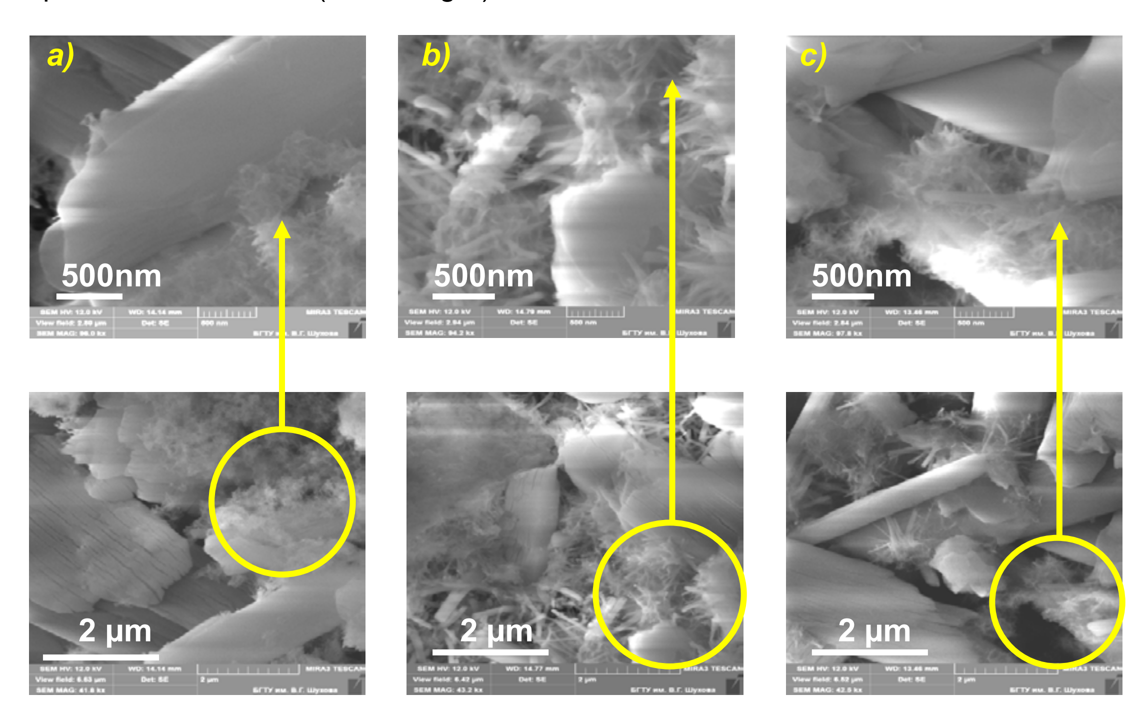


Abbildung 3 - Net Mikro nizkoosnovnyh Kalzium Kristalle aus Gips Hydrosilikate:
a - KGW mit Quarzsand; b - KGW mit Betonschrott; in - KGW mit Zeolith tuff

Ein derartiger Mechanismus der Hydratation HAC minimiert die innere Spannung und der volumetrischen Dehnung, und reduziert die Anzahl von Mikrorissen, was zu einer erhöhten Effizienz des synthetisiertem GFP im Vergleich mit dem herkömmlich verwendeten Gipsbindemittel führt daher.

Für Approbation theoretischen Prämissen durch eine breite Palette von Rohstoffen, vulkanischen, sedimentären, metamorphen Ursprungs sowie Industrieabfälle und gebrauchte mehanogennogo pyrogener Herkunft.

Die chemische Zusammensetzung der Mineralergänzungen in Tabelle 1 dargestellt.

Wir wissen, dass die Entstehung und technogenesis Rohstoffe bestimmt die Wirksamkeit ihrer Verwendung. Für die Herstellung von wasserbeständig und kältebeständigen Verbundwerkstoffen KGW zweckmäßig Suche nach Rohstoff, der pre-Aktivierung der natürlichen Prozess der Felsen durch tiefen geologischen oder technischen Prozessen unterzogen wurde. Verschwendung von nassen magnetischen Auftrennung von eisenhaltigem Quarzit (Abfälle MMC), Betonschrott zerstörten Gebäuden und Strukturen und andere -, um neue Arten von Baustoffen von mineralischen Zusätzen, die im wesentlichen von herkömmlich verwendeten Quarz Rohstoffe sind zu erkunden.

Die vorgeschlagene Form von Mineralstoffen, präsentierte Großraumverschwendung nassen magnetischen Auftrennung von eisenhaltigem Quarzit unterscheidet sich deutlich von den traditionell verwendeten rohen Quarz polymineralische Zusammensetzung und Inhalt der Quarz unterschiedlichem Grad der Kristallinität.

Tabelle 1
Die chemische Zusammensetzung der Mineralzusätze unterschiedlicher Genotypen

Material	SiO_2	Al_2O_3	Fe_{o6}	CaO	MgO	SO_3	Na_2O+ K_2O	TiO_2	ClO_2	MnO_2	CO_2	P_2O_5	nnn
Mineralergänzungen metamorphen Ursprungs													
Abfälle MMC	77,72	0,67	10,2	1,67	2,26	0,127	-	-	-	-	3,63	0,025	-
Mineralergänzung der sedimentären Ursprungs													
Quarz Sand Nizhneol Shan	92.4	2,36	0,77	1,88	0,2	0,05	0,39	-	-	-	-	-	1,95
Mineralergänzungen vulkanischen Ursprungs													
Tufa Zeolith	56,2	12,5	8.34	11,8	8,8	-	1.7+ 0,6	-	-	-	-	-	-
Mineralergänzungen pyrogene und mehanogennogo Ursprungs													
Beton Schrott	52,4	4,9	3,7	34,7	1,2	0,5	0.51+ 1,5	0,19	0,27	0,087	-	-	-
Ash CHP	32,44	5,57	31,37	19,8	2,35	1,28	2,02+ 0,86	0,28	-	-	-	-	-
Slag CHP	67,46	15,05	2,65	5,45	0,54	0,24	5,16+ 2,59	0,36	-	-	-	-	-

Das Lager hat einen natürlichen Prozess aufgrund der Intensivierung der Felsen tiefen geologischen Prozessen unterzogen, hat sich von Sedimentation gegangen, um Katagenesis und Metagenese unterzog Metamorphose und vysokotemperaturnyy¸ pin metamor-Morphismus und ist einzigartig und wirkungsvollste Prozessmanagement Strukturbildung KGW. (Abbildung 4),

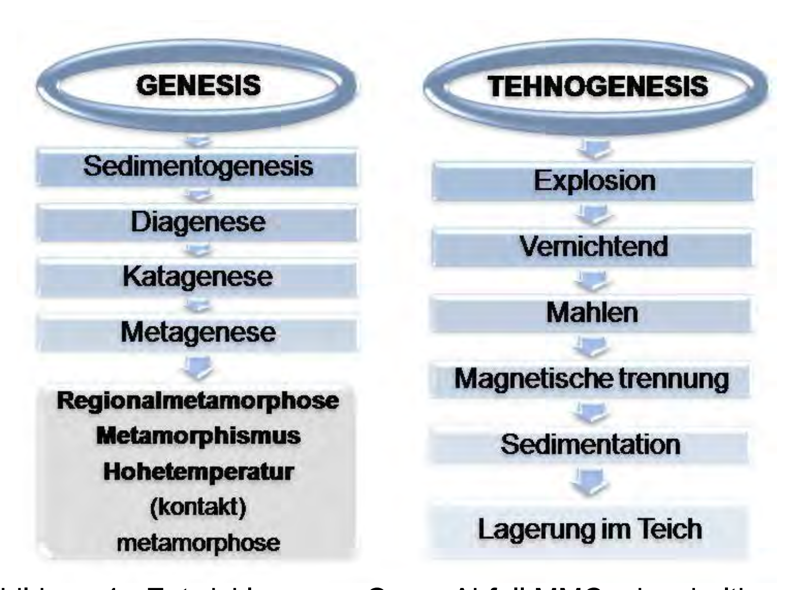


Abbildung 4 - Entwicklung von Quarz Abfall MMC eisenhaltigem Quarzit

Chalcedon Vielzahl von Quarz ungeordneten aktiver Abfälle MMS Wechselwirkung mit Ca (OH) 2 bis Calciumhydrosilicaten bilden, die im wesentlichen selbstdichtenden Systems von 1 und 2 Stadien der Strukturbildung. Ein resistenter Sorten dynamo verwandelt und Kontakt-Metamorphose Quarz wirken als Keimbildung und Mikro Füllstoffmatrix, die das Reißen und andere Eigenschaften des Verbundmaterials verbessert.

Die Technologie der Herstellung von GFP, die mehrere Stufen umfasst und stellt die Verbesserung der Morphologie und dem Charakter der Oberfläche der Teilchen, einen hohen Grad der Hydratation des Klinkers und die erhöhte Aktivität der Kieselsäure, die in gewissem Umfang ermöglicht es, den Prozess der Bildung von Ettringit zu verwalten.

Stufe 1 - Herstellung in Abhängigkeit von der Verwendung von mineralischen Zusatzstoffen, die aus der Durchführung von Operationen des Screenings, Zerkleinern und Trocknen;

Stufe 2 - Herstellung von hydraulischen Komponenten - von feinen Gemisch aus Portlandzement mit einem aktiven mineralisches Additiv (mit Superweichmacher);

Phase 3 - die Vermischung von Gipsbinder mit Hydraulikkomponenten, kombiniert mit einem kurzen Gebet.

Partikelgrößenanalyse zeigt, dass die entwickelten Bindemittel sind polymodale Verteilung mit einem hohen Gehalt an feinen Teilchen, mit einem ausgeprägten Maximum im Bereich von 0,5 ... 2,46 m, die einen positiven Einfluss auf die Bildung von Gipszementstein Mikrostruktur haben, einen Beitrag über das dichteste Packung der Körner GFP (Abbildung 5).

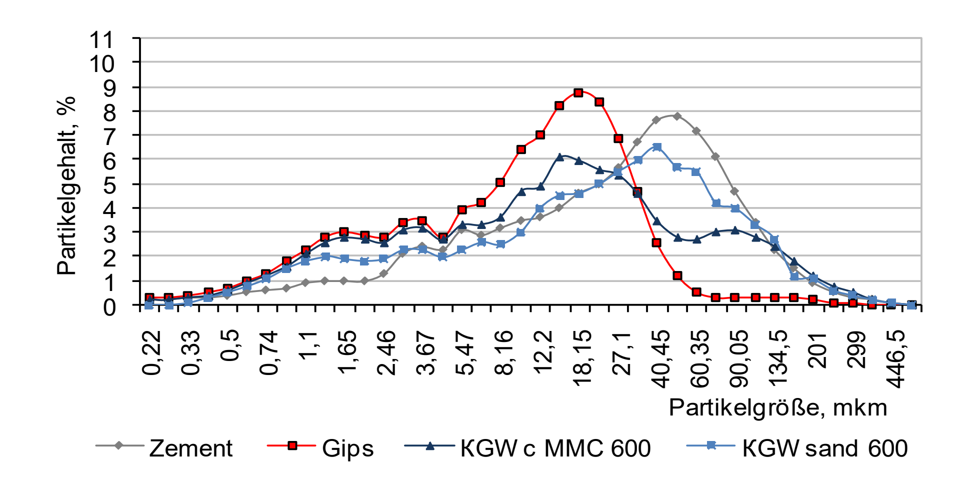


Abbildung 5 - Verteilung der Partikel GFP und seine Komponenten Größe und - Gips, PZ und KGW

Die einzigartige Partikelgröße von Feinabfall MMC (mit der Anwesenheit von Partikeln aller Größen und mehrere verschiedene Peaks), unterscheidet sich wesentlich von der Größenverteilung der Quarzsand durch poligenetichnosti Zusammensetzung der gesteinsbildenden Minerale - Quarz.

Empirisch ermittelt die Beziehung zwischen Mineralien und Portlandzement, um optimale Bedingungen der Härtung der Verbundgipsbindemittel mit einer Abnahme in der Konzentration von Calciumoxid in Lösung (in Übereinstimmung mit den Spezifikationen für GTSPV 21-31-62-89) zu gewährleisten, und den Charakter des Einflusses der Feinheit auf die Prozesse der Struktur (Tabelle 2).

Tabelle 2
Der Einfluß der spezifischen Oberflächeneigenschaften von GFP zu MD (V / Vyazh = 0,5)

Ansicht Mineralergänzungen	Spez. Oberfläche MD m2 / kg	Motilität m	Fristen Abbindung, min-mit		Druckfestigkeit MPa, in der Zeit				Erweichung Koeffizient,Cr
			Anfang	Ende	2 s	7 tage	28 tage	trocken	
Abfälle MMC	300	0,190	9-30	12-30	5,1	12,2	15,2	20,5	0,72
	450	0,180	9-00	12-00	5,3	12,6	15,6	21,6	0,74
	600	0,175	9-00	12-00	5,5	12,8	16,8	22,0	0,78
Quarz Sand	300	0,155	4-50	8-26	4,2	8,9	9,3	18,5	0,71
	450	0,150	4-47	9-30	5,7	10,8	12,4	19,6	0,73
	600	0,144	4-47	10-33	7,3	13,1	14,0	20,1	0,75

Zusammensetzung GFP (Gewichts-%): D: C: D = 70: 15: 15;

Somit wird mit zunehmender spezifischer Oberfläche Abfall MMC GFP-Aktivität nicht wesentlich verändert wird (verglichen mit Quarzsand) als mineralisches Additiv selbst ausreichend aktiv Deshalb ist die Verwendung von Abfall MSK durch Anreichern Metamorphiten Grünschieferfazies als aktive Mineral erhalten Zusatzstoffe bei der Herstellung von GFP ist besonders wirksam im Vergleich mit Quarzsand Sediment. Bitte beachten Sie, dass die höchste Cr = 0,78-0,81 KGW Abfällen auf MMC, die eindeutig zeigt den Unterschied zwischen herkömmlichen Quarz und aktiv (Tabelle 3).

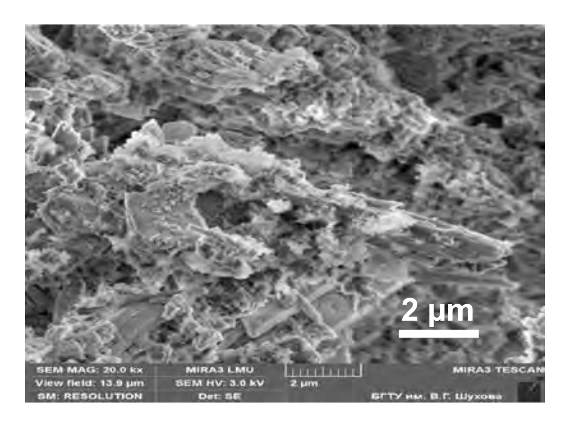
Tabelle 3

Anwendungstechnischen Eigenschaften der ausgehärteten Gipsbindemittel und KGW

№	Bedingungen Aushärtung	Zusammensetzung, % der Massen.			Druckfestigkeit MPa durch die Nacht					Enthärtung, durch die Nacht				
		G	Z	MD	28	90	180	360	2 Jahre	28	90	180	360	2 Jahre
Gipsbindemittel														
1	An der Luft Im Wasser	100	-	-	18,3 6,0	18,3 4,4	18,5 3,9	17,8 2,8	16,4 1,9	0,34 -	0,33 -	0,33 -	0,32 -	0,31 -
KGW Abfall MMC														
2	An der Luft Im Wasser	75	15	15	17,0 13,1	17,4 13,4	17,6 14,1	17,6 14,2	17,8 14,3	0,78 -	0,79 -	0,80 -	0,80 -	0,81 -
KGW mit Quarzsand														
3	An der Luft Im Wasser	70	15	15	13,0 9,8	13,4 10,2	13,8 10,6	13,9 10,6	13,9 -	0,75 -	0,76 -	0,77 -	0.78 -	0.78 -

Mineralzusätze für den GFP aktiv in den Prozess der Hydratation beteiligt. Die Erhöhung der Festigkeit bei der Aushärtung Zusammensetzung durch KGW ermittelt und verläuft parallel zur Veränderung ihrer Mikrostruktur und Phasenzusammensetzung der Tumore.
Der Haupt Kittsubstanz getesteten Proben KGW Abfall MMC (als die wirksamsten Mineralergänzungen) sind: Calciumsulfat-Dihydrat (d = 7,62; 4,28; 3,81 Å ...), Calciumcarbonat (d = 2.502; 2.088; 1, 89 ... Å), Quarz (d = 3,34; 1,54 ... Å), teilweise kristallisierten Calciumhydrosilikat tobermoritopodobny (d = 11,3; 5,00; 3,07; 2,87; 2,79;

2, 41; 1,99; 1,84; 1,81 Å ...), Spuren von Portlandit (d = 2,73; 1,95; 1,93; 1,78 Å ...), Spuren von Ettringit (d = 5,6; 4,92 ... Å) (Abbildung 6)/.



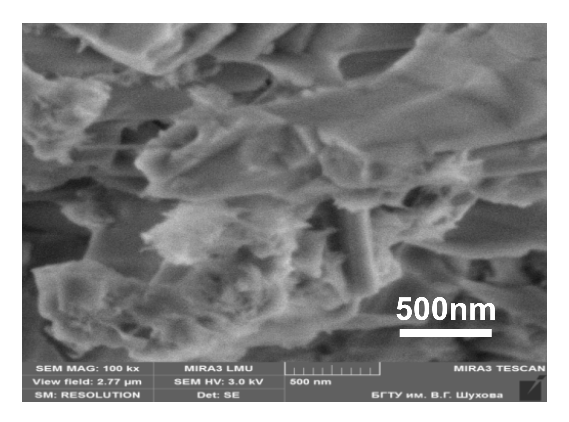


Abbildung 6 - Die Wirkung von kieselsäurehaltigen Abfallkomponenten MMC die Mikro KGW

Abfallmineralergänzungen MMC mit seinen aufgrund der geologischen und technologischen Auswirkungen kumulierter inhärenten kostenlose innere Energie hat multifunktionale Bedeutung für den Prozess der Strukturbildung von gehärteten GFP, was zu einer signifikanten Erhöhung seiner Festigkeit, Wasserbeständigkeit und Widerstandsfähigkeit.
Auf der Grundlage des Komplexes entwickelt KGW bot eine breite Palette an attraktiven Anlagewasserdicht und frostbeständig "grünen Verbundwerkstoffen" der neuen Generation, die eine komfortable Umgebung, in vorgefertigte Gehäuse leben, unter Berücksichtigung der Stabilität des Systems "Mensch - material- Umwelt" geschaffen werden (Abbildung 7).



Abbildung 7 - Effektive Nutzung der GFP

Die theoretische Grundlage der Verbesserung der Produktivität bei wasserfesten Gipsverbundwerkstoffen, die darin bestehen, ... in der Entwicklung von Modellen Härten KGW und die Verwendung von Baumaterialien für neue Arten von Rohstoffen (Abfall MMC), das eine Reihe von strukturellen Defekten aufweisen und eine hohe Reaktivität, die zur Synthese führt so formulierten wir Calciumsulfatdihydrat Matrix nizkoosnovnyh Hydrosilikate Kalzium und anderen Tumoren, erhöhen Inlandsverbundstrukturbildung und die anschließende Selbstorganisation, die die endgültige Festigkeit bietet, wasserdicht und frost.

**This article was prepared as part of the research project RFBR №14-41-08002 «Theoretical Foundations of design and creation of intellectual composite materials with desired properties»*

literatur

[1] Lesovik V.S. Verbesserung der Effizienz der Herstellung von Baustoffen in Bezug auf die Entstehung der Gesteine: Wissenschaftliche Publikationen / B. S. Lesovik. - M:. Publishing Verband Gebäude Universitäten, 2006. - 526 p.

[2] Lesovik V.S., Tschernyschewa N.W. Weimar 2011. Composite-Gipsbindemittel mit der techno Rohstoff: 1.WEIMARER GIPS MEETING, Weimar Gypsum Conference. März 30-31, 2011. P 0,407-416.

[3] Lesovik V.S, Weimar, 2012. Reduzieren Sie die Energieintensität der Produktion von Baustoffen durch die Nutzung von Energie aus geologischen und Technogen prozessen / 18 Ibaus. Internationale Konferenz für Baumaterialien.

[4] Fisher H.B., Weimar, 2012. Über den Einfluss verschiedener Mittel auf der Fliese Hydratation Calciumsulfathalbhydrat / 18. Ibaus. Internationale Konferenz für Baumaterialien.

Ansprechpartner:

Cand. of Technical Sciences, N.W. Tschernyschowa chernysheva56@rambler.ru
Belgorod Shukhov State Technological University
Russia, 308012, Belgorod, Kostyukov str., 46.

Doctor of Technical Sciences, professor W.S. Lessowik naukavs@mail.ru
Belgorod Shukhov State Technological University
Russia, 308012, Belgorod, Kostyukov str., 46.

Dr.-Ing. Hans-Bertram Fischer hans-bertram.fischer@uni-weimar.de
Bauhaus-Universität Weimar
Coudraystr. 11

99421 Weimar

a postgraduate student, M.J. Drebesgowa chernysheva56@rambler.ru
Belgorod Shukhov State Technological University
Russia, 308012, Belgorod, Kostyukov str., 46.

Panchenko, A.I.; Kozlov, N.V.

The waterproof plaster knitting

1. Introduction

Expansion of the sphere of use of the protecting designs knitting as materials plaster is perspective in connection with a wide circulation of fields of a plaster stone, existence of a large number the containing plaster of waste, low power consumption and simplicity of production, and also high speed of curing in air and dry conditions (in comparison with a portland cement) [1]. The factors constraining expansion of area of their application are sharp decrease in durability when moistening, low resistance to influence of environment, and also high creep, that is low operational reliability [2].
One of ways of increase of operational reliability is decrease in solubility of plaster in combination with change of character of steam structure. Use of carbide silt of the acetylene received in the form of withdrawal by production together with biosilicon dioxide as components will provide besides technical and economic and notable ecological effect as with an average productivity of acetylene after a state for 2013 in the Russian Federation 400 thousand tons, are formed about 1 million 140 thousand tons of carbide silt.

2. Experimental program

2.1. Raw materials

Researches were carried out with use of the following materials:
- semi-water plaster;
- silica containing component (microsilicon dioxide and biosilicon dioxide);
- carbide silt;
- portland cement;
- expanded clay gravel and expanded clay sand;
- quartz sand;
- retarding agent;
- plasticizer.

2.2. Experimental Process

For receiving multicomponent plaster knitting originally efficiency of application of various components of an additive was estimated.
During experiment, for preparation of the multicomponent plaster knitting were used, semi-water plaster, carbide silt, silicon dioxide the containing component (microsilicon dioxide and biosilicon dioxide), the plasticizing additive. The prepared samples were maintained in natural and dry conditions within 28 days. The conducted preliminary researches showed possibility of use of microsilicon dioxide and biosilicon dioxide as silicon dioxide of the containing additive component, however efficiency of their application is various (figure 1).
Use as a part of an additive of microsilicon dioxide allows to increase material durability on the basis of multicomponent plaster knitting in a water-saturated state by 1,6 times, and durability in the dried-up state by 1,1 times, and use of biosilicon dioxide increases durability in 2,6 and 1,4 times - respectively in the water-saturated and dried-up states.
The optimum relation between microsilicon dioxide (biosilicon dioxide) and carbide silt decided as on mixes silica by the containing component on carbide silt, and on multicomponent plaster knitting with various ratio between silica the containing component and carbide silt [3].

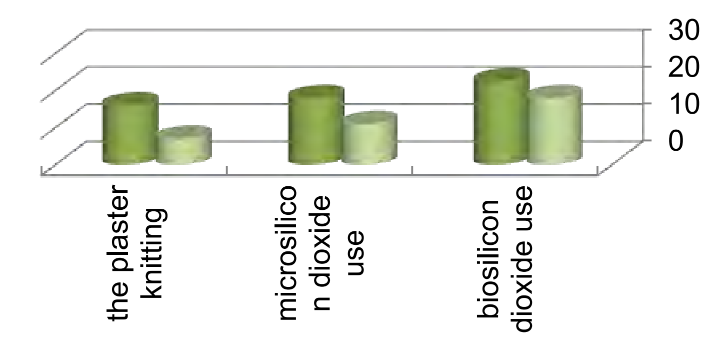


Figure 1. Comparison of efficiency of use of microsilicon dioxide and biosilicon dioxide as components of an additive

The main volume of researches was carried out on samples-beams of 4x4x16 cm, as conditions of curing were chosen keeping in normal conditions within 28 days. All structures of the multicomponent plaster knitting were produced on the test of normal density of the initial plaster knitting. Tests of the plaster knitting it was carried out in accordance with GOST 23789-79* "The knitting plaster. Test methods". The coefficient of a softening of plaster and the multicomponent plaster knitting was determined by TU 21-31-62-89. Results of researches showed that as optimum from the point of view of increase of water resistance and durability it is necessary to consider a ratio between microsilicon dioxide and carbide silt as a part of an additive - 1-1,2, and between biosilicon dioxide and carbide silt - 0,5-0,7 (figure 2). Thus, the biosilicon dioxide consumption for ensuring completeness of passing of reaction is 1,8 times less, than microsilicon dioxide.

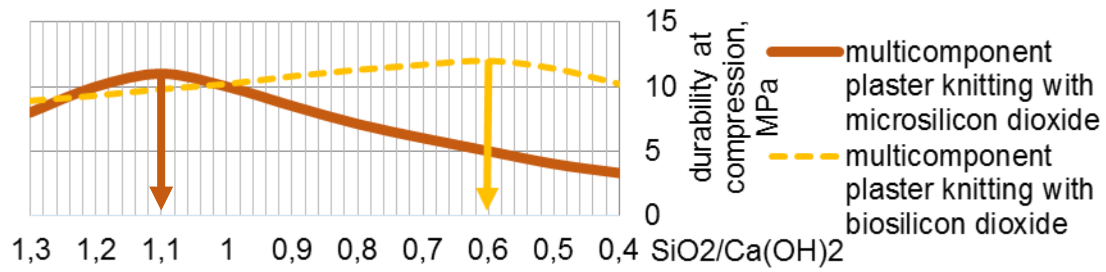


Figure 2. Dependence of durability in a water-saturated state multicomponent plaster knitting from a ratio is model $SiO_2/Ca(OH)_2$

The optimum quantity of the additive entered into plaster is in an interval of 15 - 25% of weight plaster knitting, depending on activity of initial semi-water plaster (figure 3).

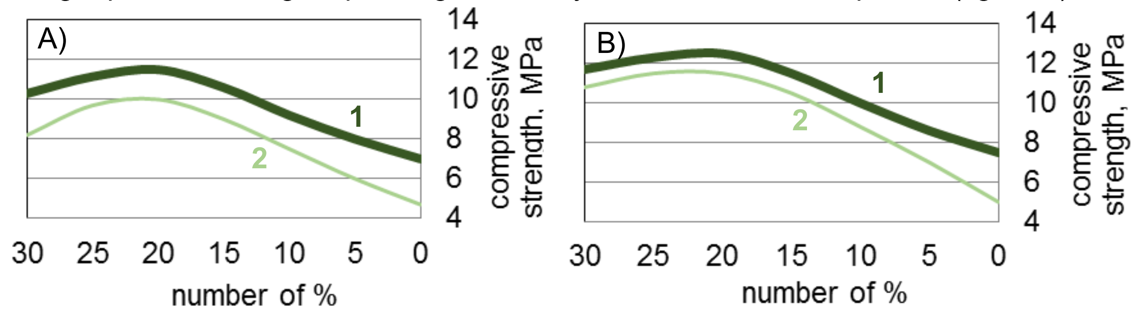


Figure 3. Durability at compression exemplars: **1** - in the dried-up state; **2** - in a water-saturated state, depending on quantity of an additive: A - multicomponent plaster knitting with microsilicon dioxide; B - multicomponent plaster knitting with biosilicon dioxide

Different conditions of curing were applied to definition of influence of conditions of curing on properties of the multicomponent plaster knitting: 1) natural and dry conditions of 28 days - A; 2) heat moist processing at a temperature of 80 °C (8 hours) - B; 3) normal conditions (the camera of normal curing) of 28 days - C. Receiving material with the increased water resistance at application of an additive on the basis of microsilicon dioxide and carbide silt requires implementation of heat moist processing or his endurance in normal conditions. Use of an additive on the basis of biosilicon dioxide and carbide silt doesn't demand special conditions of curing. When curing samples with an additive on the basis of biosilicon dioxide in natural and dry conditions the coefficient of a softening of a product decreases slightly, and its value and in this case not less than 0,85 (figure 4). From drawing it is visible that use of biosilicon dioxide as a component of an additive reduces change of coefficient of a softening Δ, concerning microsilicon dioxide by 3,6 times. Decrease in coefficient of a softening under various conditions of curing for an additive on the basis of biosilicon dioxide makes 5%, microsilicon dioxide - 18%. Thus, application multicomponent plaster knitting with biosilicon dioxide doesn't demand special conditions of curing (heat moist processing or endurance of samples in normal conditions).

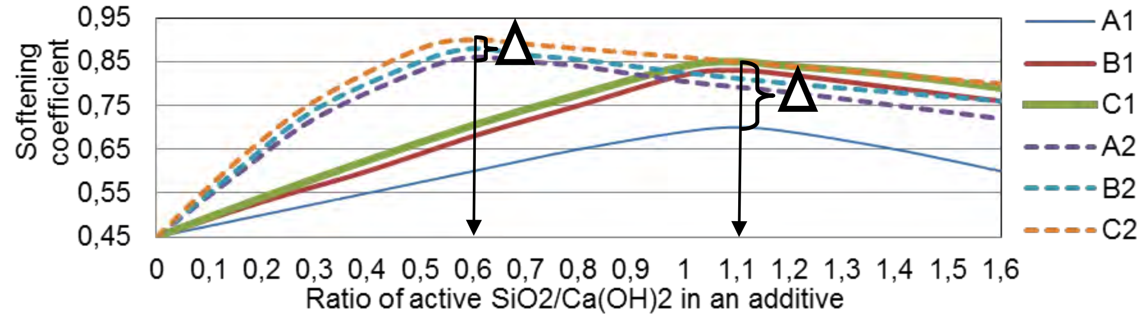


Figure 4. Change of durability of water-saturated samples: 1 - multicomponent plaster knitting with microsilicon dioxide; 2 - multicomponent plaster knitting with biosilicon dioxide, under various conditions of curing depending on a ratio of active $SiO_2/Ca(OH)_2$ in an additive

Besides, use of biosilicon dioxide increases economic efficiency from its application, reducing material cost. Additive cost on the basis of biosilicon dioxide is lower than the cost of a similar additive on the basis of microsilicon dioxide by 2,4 times.
Thus, with results of the conducted researches it was confirmed that use of biosilicon dioxide more effectively on use in quality silicon dioxide of the containing additive component therefore in further research by the basic silicon dioxide is accepted by the containing component biosilicon dioxide.

3. Results and discussion

Influence of a ratio of components of an additive to plaster knitting different brands on their main properties was investigated by means of mathematical modeling of experiments. On the basis of the received results the method of calculation of optimum structure of the multicomponent plaster knitting is offered.
Calculation of quantity of the additive entered into composition of the multicomponent plaster knitting on the basis of various brands is carried out on the basis of the dependence received as a result of processing of results of research:

$$Q = 24{,}7 - 0{,}4 \cdot A, \quad (1)$$

where Q - quantity entered into composition of the knitting biosilicon dioxide and carbide silt, the % of weight knitting;
A - activity of initial semi-water plaster according to the passport, MPa.

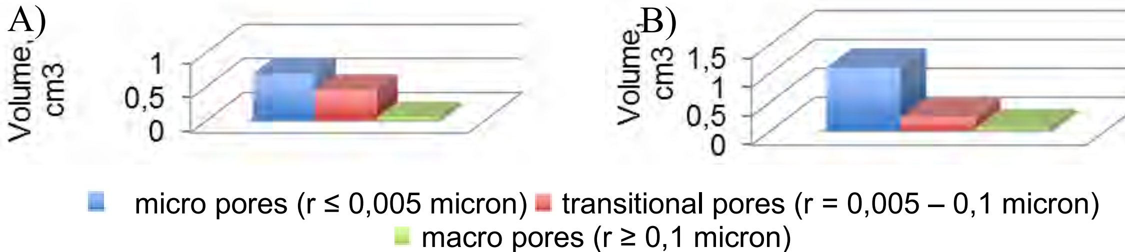
This dependence is applicable for plasters activity to 25 MPa.
Based on the offered dependence (1), it is possible to calculate also necessary quantity entered into plaster of biosilicon dioxide and carbide silt:

$$BD = 15,44 - 0,25 \cdot A, \quad (2)$$

where BD - amount of necessary biosilicon dioxide, the % of weight knitting;
A - activity of initial semi-water plaster according to the passport, MPa.

$$CS = 9,26 - 0,15 \cdot A, \quad (3)$$

where CS - amount of necessary carbide silt, the % of weight knitting;
A - activity of initial semi-water plaster according to the passport, MPa.
The slowed-down speed of drying of samples of the multicomponent plaster knitting gave the chance to make the assumption that structure of the hardened material more finely porous with smaller amount of the time and capillaries which are reported with environment thanks to what loss of moisture from structure of material decreases that provides completeness of passing of reactions with formation of the low-main hydro silicates of calcium in early terms. It is explained by the high speed of absorption of carbide silt biosilicon dioxide, so in 30 days it to 4 times exceeds a similar indicator of natural active mineral additives and activities of microsilicon dioxide are 60% higher. The conducted researches showed that along with a high rate of activity at the age of 30 days for biosilicon dioxide intensive absorption of carbide silt in the first 3 days with formation of the low-main hydro silicates of calcium is observed. It allows to be created to more finely porous structure and leads to essential reduction in the rate of removal of water from the hardened stone in an initial stage of curing that promotes fuller passing of reactions between biosilicon dioxide and carbide silt without the need for providing damp conditions of curing in comparison with the hardening plaster stone with a microsilicon dioxide additive. The results of researches of steam structure of samples of IBGV at the age of 3 days which are carried out on the analyzer of a specific surface and the size of a time, and also nature of distribution of a time on volume of the automated reference poromer established by method of a reference porometriya by means of, I confirmed a hypothesis of finely porous structure of material (figure 5).



micro pores (r ≤ 0,005 micron) transitional pores (r = 0,005 – 0,1 micron) macro pores (r ≥ 0,1 micron)

Figure 5. Distribution of a time of rather occupied volume of the hardened samples: A - plaster knitting; B - multicomponent plaster knitting

As a result of research of steam structure it is established that the steam structure multicomponent plaster knitting significantly differs from structure of initial plaster: amount of an open time hardened multicomponent plaster knitting in 1,5... 3 times are less than amount of an open time of two-water plaster, the steam structure hardened multicomponent plaster knitting is finely porous: the main size of a time makes 0,001 - 0,005 microns in comparison with 0,004 - 0,1 microns of the hardened two-water plaster. So the quantity of micro pores at the hardened plaster knitting makes - about 50% of the occupied volume, and at hardened multicomponent plaster knitting - about 80% that is the prerequisite of increase of water resistance and frost resistance multicomponent plaster knitting and concrete on its basis.
On the basis of the obtained data analytical dependences of coefficient of a softening multicomponent plaster knitting (Cs) from the size of open porosity are established

(Op): Cs = 1 - 0,014 • Op. The mathematical models describing dependence of coefficient of a softening (Cs), durability in a water-saturated condition (Dw), size of open porosity (Op) and the relations opened to the general porosity (Op/P) from the main prescription factors are received: ratios of $SiO2/Ca(OH)2$ in an additive, quantities of the entered additive and brand of the used plaster. By means of X-ray phase (figures 6 and 7), electronic microscopic (figure 8) and thermal methods of analyses the new growths including the low-main slightly soluble hydro silicates of calcium condensing structure of material on the basis of multicomponent plaster knitting with more dense packing of grains and a compact arrangement of crystals are defined that affects increase of its water resistance and decrease in creep of rather plaster knitting [4]. The conducted researches of influences of conditions of curing on properties of the hardened multicomponent plaster knitting showed that after laying of mix there are some options of keeping of materials: natural and dry conditions, normal conditions of curing and heat moist processing. It is defined that most quickly on time and productively on increase of water resistance of a product its steaming is, but this way is technically difficult and isn't always available. It is possible to reach approximately equal coefficient of a softening when keeping samples multicomponent plaster knitting in normal conditions within 14 days. When curing samples in air and dry conditions within 14 days the coefficient of a softening of a product decreases slightly and its value in this case not less than 0,85. It means that for receiving waterproof materials we accept any way.

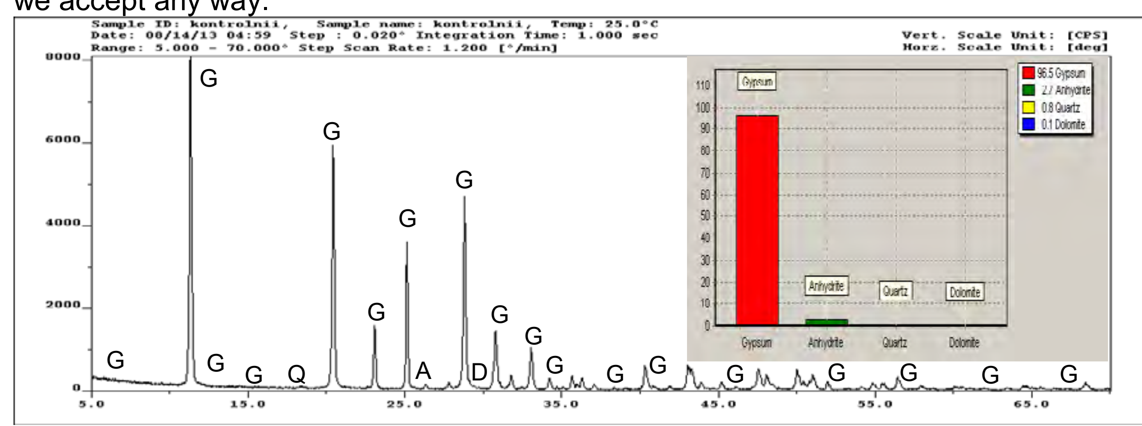


Figure 6. The roentgenogram of the sample plaster knitting, combined with its phase structure: G - two-water plaster; A - anhydrite II; Q - quartz; D - dolomite

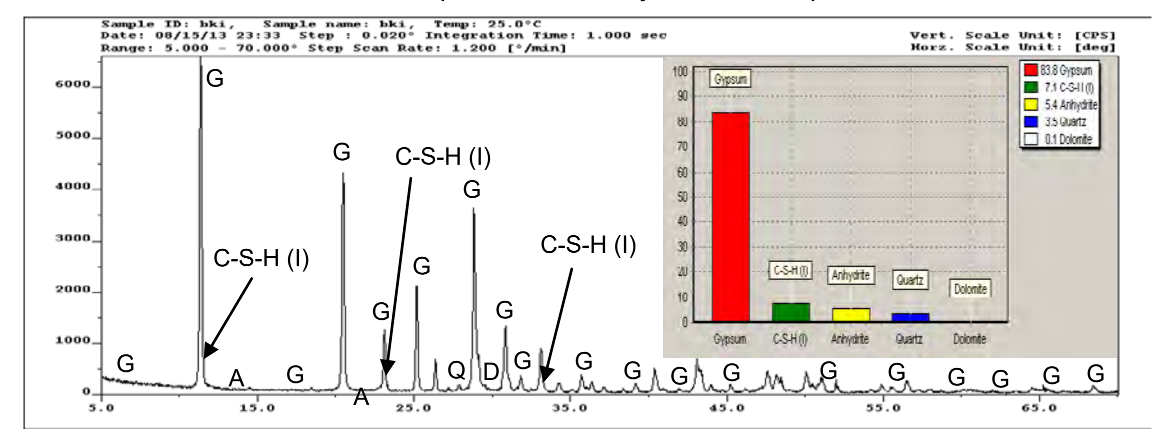


Figure 7. The roentgenogram of the sample multicomponent plaster knitting, combined with its phase structure: G - two-water plaster; A - anhydrite II; Q - quartz; D - dolomite; C-S-H (I) - the low-main hydro silicates of calcium

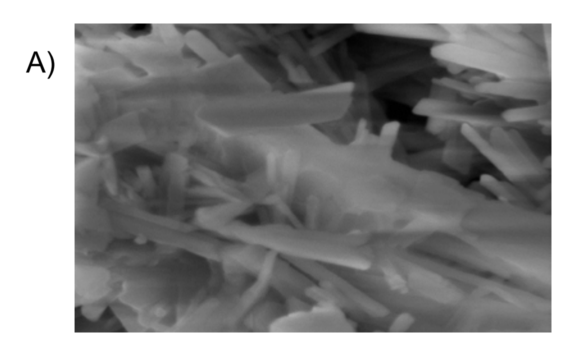
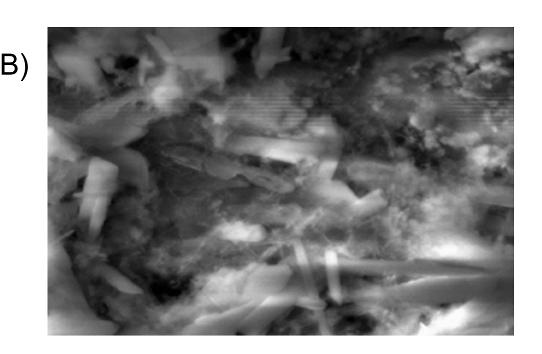
A)  B) 

Figure 8. Structure under an electronic microscope with increase in 5000 times:
A - plaster knitting; B - multicomponent plaster knitting

On the basis of multicomponent plaster knitting by means of a settlement and experimental method structures of a constructional and heat-insulating expanded clay lightweight concrete for low construction were picked up (table 1).

Table 1.

Structures of expanded clay lightweight concrete

Name and code of concrete	Concrete class on durability at compression	The consumption of materials on 1 m3 of concrete mix				
		Knitting, kg	Water, liter	Expanded clay, kg	Expanded clay sand, kg	Quartz sand, kg
The plaster knitting-1 (A)	C7,5	490	315	350	260	-
The plaster knitting-2 (B)	C10	350	220	460	-	430
The multicompo-nent plaster knitting-1 (C)	C7,5	330	210	460	350	-
The multicompo-nent plaster knitting-2 (D)	C10	350	220	460	-	430

Results of physic mechanical tests of concrete on the basis of the multicomponent plaster knitting allowed to draw a conclusion that the reached level of indicators meets the requirements to materials for the protecting designs applied in low construction (table 2). The heat conductivity coefficient λ as a result of measurements made 0,275... 0,315 W/m•°C that allows to use material as the wall.
The raised pH multicomponent plaster knitting (10,5...11,2) rather initial plaster (6,8... 7,5) allows to predict more favorable operating conditions of fittings in environments with multicomponent plaster knitting because of delay of processes of corrosion. Besides, parameters of deformation of a expanded clay lightweight concrete on the basis of the multicomponent plaster knitting are similar to the average level of concrete of an equal class on the basis of a portland cement. It allows to make from such concrete and ferroconcrete designs when ensuring protection of fittings (table 3). The developed material sustained 125 cycles of freezing thawing that considerably exceeds requirements for frost resistance imposed to wall materials. Usual gypsum expanded

clay lightweight concrete on the basis of the plaster knitting I sustained only 25 cycles, that is 5 times less. Tests for resistance to alternate heating cooling and moistening drying showed that concrete on the basis of multicomponent plaster knitting through 90 cycles loses only 5% of durability, and usual gypsum concrete - to 50%.

Table 2.

Main properties of materials

Code of concrete	Concrete class on durability at compression	Average density, kg/m3	Durability on compression at the age of 28 days in a dry state, MPa	Softening coefficient	Brand on frost resistance, quantity of cycles
A	C7,5	1200	10,5	0,45	15
B	C10	1300	12,4	0,46	25
C	C7,5	1200	15,7	0,88	100
D	C10	1300	18,0	0,87	125

Table 3.

Physic mechanical characteristics of concrete

Properties	Knitting, concrete class C10		
	The plaster knitting	The multicomponent plaster knitting	Portland cement
Durability on compression in a water-saturated state, MPa	4,6	9,6	11,3
Module of elasticity, MPa	8300	19100	22000
Relative deformation of creep, $x10^{-5}$, MPa^{-1}	26,8	12,3	10,5
Brand on frost resistance, F	25	125	100
Coefficient of a softening, Cs	0,45	0,87	0,92

Among the factors constraining application plaster the bearing protecting designs knitting in its high creep is. The measure of creep of concrete on the basis of the multicomponent plaster knitting is at the level of cement concrete of an equal class and 2,2 times below, than at concrete on the basis of plaster knitting that gives the chance of its application in the bearing protecting designs. The size of resistance to a water penetration of expanded clay lightweight concrete on the basis of multicomponent plaster knitting 2,6 times more, than resistance to a water penetration of expanded clay lightweight concrete on the basis of the plaster knitting. On set of the properties given in table 5 it is possible to claim that expanded clay lightweight concrete on the basis of the multicomponent plaster knitting it is suitable for use in the bearing protecting designs in low construction.

4. Conclusions

On the basis of the conducted complex researches of structure and properties of light concrete on the basis of the multicomponent plaster knitting the trial and error method

of composition of these concrete with the set properties is offered [5]. Trial approbation of the developed structures of gypsum expanded clay lightweight concrete on the basis of the multicomponent plaster knitting confirmed the recommendations received on the basis of researches and showed technical and economic efficiency and expediency of application as the materials applied to the protecting designs. In comparison with others the widespread knitting substances for production of the multicomponent plaster knitting it is spent in 3...3,3 times are less than fuel, than on lime and cement respectively, energy consumption concerning production of cement decreases by 5 times. Besides, economic efficiency of use of concrete on the basis of the multicomponent plaster knitting is caused by use of industrial wastes and decrease in an expense silicon dioxide of the containing component for 50% that reduces additive cost on the basis of biosilicon dioxide of rather similar additive on the basis of microsilicon dioxide by 2,4 times, and also decrease in a material capacity of production and high turnover of forms or timberings, opportunity to reduce thickness of walls, the increased decorative qualities of concrete in comparison with concrete on the basis of a portland cement, the increased operational reliability in comparison with concrete on the basis of the plaster knitting.

References

[1] Ferronskaya A.V. Dolgovechnost' gipsovykh materialov, izdelii i konstruktsii [Durability of plaster materials, prod-ucts and designs]. Moscow: Stroiizdat. 1984. 254 p.
[2] Korovyakov V.F.. Prospects of production and application in construction waterproof plaster knitting and products. Stroitel'nye Materialy [Construction Materials]. 2008. No. 3, pp. 65–67. (In Russian).
[3] Kozlov N.V., Panchenko A.I., Bur'yanov A.F., Solov'ev V.G., Buldyzhova E.N., Gal'tseva N.A. Plaster knitting the increased water resistance on the basis of industrial wastes. Nauchnoe obozrenie. 2013. No. 9, pp. 200-205. (In Russian).
[4] Kozlov N.V., Panchenko A.I., Bur'yanov A.F., Solov'ev V.G. Microstructure plaster knitting the increased water resistance. Stroitel'nye Materialy [Construction Materials]. 2014. No. 5, pp. 72–75. (In Russian).
[5] Panchenko A.I., Bur'yanov A.F., Solov'ev V.G., Kozlov N.V., Pashkevich S.A. Complex Assessment of Efficiency of Using Gypsum Binder of Enhanced Water Resistance. Stroitel'nye Materialy [Construction Materials]. 2014. No. 12, pp. 72–75. (In Russian).

Autors:

Professor Alexander Panchenko

Engineer Nikita Kozlov n_kozlov_mgsu@mail.ru

Moscow state university of civil engineering
26, Yaroslavskoye Shosse, Moscow, Russia

Talipow N.H., Tulljaganow A.A., Talipow D.N., Irismetow H.E., Dshurajewa N.

VERWENDUNG DER MODIFIEZIERTEN GIPSBINDEMITTEL BEI DER PRODUKTION VON WÄRMEDÄMMBAUSTOFFEN

Einleitung

Die Baupraxis der letzten Jahrzehnte trug zur Schaffung von neuen modernen wärmedämmenden Mehrkomponentenbaustoffen auf Basis der modifizierten Gipsbindemittel bei. Die bautechnischen Eigenschaften und Betriebseigenschaften dieser neuen Wärmedämmbaustoffe sind im Vergleich zu üblichen Baustoffe besser. Die Schaffung von solchen Baustoffen ist nicht nur mit der Anwendung der Mehrstoffgemische, sondern auch mit der aktiven Einwirkung auf die Strukturbildung und Erhärtungsvorgänge auf verschiedenen technologischen Stufen verbunden. Dadurch ist es möglich, die Eigenschaften der Wärmedämmbaustoffe je nach der Verwendungszweck und Anwendungsbereich optimal zu vereinigen [1]. Zurzeit finden die Wärmedämmbaustoffe bei den Rekonstruktions- und Renovierungsarbeiten sowie im Gebäudebau immer weitere Verwendung. Die Gemische, die bei der Produktion von Wärmedämmbaustoffen anwenden, sollen sich durch bestimmte Erhärtungszeit, gute Verarbeitbarkeit, hohe Beständigkeit in den Dispersionen, hohe Druck- und Biegefestigkeit, gute schall-und wärmedämmende Eigenschaften kennzeichnen. Um solchen Baustoffen die entsprechenden Eigenschaften zu verleihen, ist es notwendig, eine Reihe von chemischen und mineralischen Zusätzen anzuwenden. Durch Zugabe von chemischen modifizierten und mineralischen Zusätzen als Füllstoff ist es möglich, die Strukturbildung und Kristallisation des Kalziumsulfat-Dihydrats in den modifizierten Mehrkomponentengipsstoffen zu regeln [1,2]. Die Praxis zeugt davon, dass die Anwendung der modifizierten Bindemittel auf Basis des Kalziumsulfat-Halbhydrats bei der Produktion von verschiedenen Baustoffen sehr effektiv ist.

Rohstoffe und Untersuchungsdurchführung

In der vorliegenden Arbeit wurde das modifizierte Gipsbindemittel als Hauptbindemittel bei der Produktion von Wärmedämmbaustoffen verwendet. Dieses modifizierte Gipsbindemittel ist ein homogener Gipsbinder. Dabei wurde der Gipsbinder durch Zugabe von einer hydraulischen Komponente oder durch gemeinsame Aktivierung eines hydraulischen Bindemittels, kieselerdehaltigen Füllstoffs und chemischen modifizierten Zusatzes vorzeitig hergestellt. Als kieselerdehaltiger mineralischer Füllstoff wurde der Quarzsand (Siliziumoxidgehalt: 93,6%) eingesetzt. Als hydraulischer Aktivator wurde der Portlandzement angewandt. Um die Strukturbildung zu regeln und die wärmedämmenden Eigenschaften des hart gewordenen Stoffes zu erhöhen, wurde ein chemischer Modifikator verwendet. Als chemischer Modifikator diente ein luftsaugender Wasserglaszusatz. Zwecks der Erhöhung der

wärmedämmenden Eigenschaften wurde der Schaumpolystyrol-Füllstoff (Teilchengröße: von 2mm bis 6mm) verwendet, der durch Zerkleinerung der Abfälle der Schaumpolystyrols hergestellt. Die Ausgangsstoffe sowie die stoffliche Zusammensetzung der geschaffenen Stoffe zur Produktion von Wärmedämmstoffen und der Erhärtungsvorgang der geschaffenen Stoffe wurden mittels chemischer Analysen, Lichtmikroskopie, Differential-Thermoanalysen und Röntgenphasenanalysen untersucht. Die physikalisch-mechanischen Eigenschaften des geschaffenen Mehrstoffbinders wurden laut Methodik untersucht [3]. Die Die physikalisch-mechanischen Eigenschaften des Kalziumsulfat-Halbhydrats zur Produktion von modifizierten Mehrstoffbindern sind in der Tab.1 angeführt. Um die Strukturbildung des geschaffenen Bindemittels zu regeln, wurden die Erhärtungsverzöger eingesetzt.

Tab.1: Physikalisch-mechanische Eigenschaften des geschaffenen Gipsbindemittels

Parameter	Parameterwerte	
	nach Nornen	tatsächlich
Druckfestigkeit nach 2h, MPa	2,0-25,0	7,16
Biegefestigkeit, MPa	1,2-8,0	3,6
Erhärtungszeit des schnellhärtenden Bindemittels, - Anfang, nicht früher - Ende, nicht später	2min 15min	5min 30s 7min 30s
Mahlfeinheit, Siebrückstand (Sieb № 02), %	nicht mehr als 2	0,4
Wasser-Binder-Verhältnis, nicht weniger	0,6	0,52
Drückfestigkeit in trockenem Zustand, MPa	-	16,8
Biegefestigkeit in trockenem Zustand, MPa	-	7,5

Untersuchungsergebnisse und Ergebnisanalyse

Es ist bekannt, dass die Baustoffe, die unter Anwendung von Schaumpolystyrol-Füllstoffen hergestellt wurden, sich durch erhöhte wärmedämmende Eigenschaften kennzeichnen. Bei der Auswahl der Zusammensetzungen unter Anwendung des zerkleinerten Schaumpolystyrol-Füllstoffes, die bei der Produktion von Wärmedämmbaustoffen verwendet werden können, wurde die modifizierten Bindemittel auf Basis des Kalziumsulfat-Halbhydrats anstatt des Portlandzements eingesetzt. Die Modifizierung und Verbesserung der physikalisch-mechanischen Eigenschaften der Bindemittel wurden unter Einsatz der mechanisch-chemischen Aktivierung des kieselerdehaltigen Füllstoffes und der hydraulischen Komponente bei Vorhandensein von eines polymeren Zusatzes in den Mühlen mit der anschließenden Vermischung mit dem Kalziumsulfat-Halbhydrat durchgeführt [2]. Die Untersuchungsergebnisse zeugen davon, dass sich die Wasserbeständigkeit der nach dieser Technologie hergestellten Bindemittel und die Mörtel auf Basis solcher Bindemittel durch neues höheres Niveau der

technologischen und technischen Parameter im Vergleich zu bekannten wasserbeständigen Gipsbindern kennzeichnen und verbesserte Betriebseigenschaften haben [3,4].

Es ist bekannt, dass die Dichte der Wärmedämmstoffe auf Basis des Polystyrol -Betons von 150 kg/m3 bis 400 kg/m3 variiert. Diese Wärmedämmstoffe haben eine Reihe von Besonderheiten, wie hohe Festigkeitseigenschaften bei der niedrigen Durchschnittsdichte, hohe Frostbeständigkeit und niedrige Wärmeleitfähigkeit. Die plattenförmigen Wärmedämmstoffe auf Basis des geschaffenen Gemisches wurden auf folgende Weise hergestellt: Die Ausgangsstoffe (modifiziertes Bindemittel, unorganischer Füllstoff, zerkleinerter Schaumpolystyrol-Zuschlagstoff, Wasser und chemische Zusätze) wurden dosiert und dann einem Mischer zugeführt. Die Komponenten wurden in den Mischer in folgender Reihenfolge beschickt: Wasser, chemische Zusätze, Bindemittel, unorganischer Füllstoff und zerkleinerter Schaumpolystyrol-Zuschlagstoff. Die Gesamtdauer der Mörtelbereitung, einschließlich der Zeit der Komponentenbeschickung und -vermischung betrug 3-5 min. Bei der Produktion von plattenförmigen wärmedämmenden Erzeugnissen wurde das Gemisch in die geschmierten Formen eingegossen. Um die Verarbeitbarkeit des Gemisches zu verbessern, die Betriebsfeuchtigkeit und Wärmeleitfähigkeit der Bauerzeugnisse zu verringern, wurde das organische Reagens JK-08 verwendet, das zur Verringerung des Wassergehalts beiträgt.

Bei der Untersuchung der physikalisch-mechanischen Eigenschaften des Wärmedämmstoffes wurden die 10x10x10 cm großen würfelförmigen Prüfkörper verwendet. Im Ergebnis von durchgeführten Untersuchungen ist es festgestellt, dass der geschaffene Wärmedämmstoff zu Leichtbetonen gehört. Die wärmetechnischen Eigenschaften wurden nach GOST 51263-99 bestimmt. Die wichtigsten technischen Eigenschaften sind in der Tabelle 2 angeführt. Es ist festgestellt, dass die Erhärtungsgeschwindigkeit der wärmedämmenden Masse in den Formen von der Binderaktivität und Raumtemperatur sowie vom Vorhandensein von einer Trocknungskammer abhängt.

Tab.2: Wichtigste technische Eigenschaften des Wärmedämmstoffs

№	Marke nach der Durchschnittsdichte, kg/m^3	Festigkeits-klasse	durchschn. Druckfes-tigkeit	Wärmeleitfähigkeit W/m·°C		Frostbestän-digkeits-marke
				Im trockenem Zustand	Bei der Betriebs-feuchte	
1	D 300	B 0,5	0,70	0,085	0,105	50
2	D 350	B 0,63	0,78	0,092	0,120	55
3	D 400	B 0,72	0,86	0,105	0,130	55

Die durchgeführten Untersuchungen zeugen davon, dass die mechanisch-chemische Aktivierung der Ausgangstoffe zur Erhöhung der Hydratationsgeschwindigkeit und Hydratationsgrades des Portlandzements in den Mehrstoffbindemitteln sowie zur Erhöhung der Aktivität der kieselerdehaltigen Komponenten und der Reaktionsfähigkeit des Trikalziumaluminats und anderer Mineralien des Portlandzements beiträgt. Das führt zur Festigkeits- und Lebensdauererhöhung der gebildeten Struktur des hart gewordenen Bindemittels.

Schlussfolgerung

Während der Laborversuche ist es festgestellt, dass die Anwendung von modifizierten Gipsbindemitteln und organischen Zusatzstoffen bei der Produktion von Wärmedämmstoffen (Durchschnittsdichteklasse: D300 – D400, Druckfestigkeitsklasse: B0,5 – B1,0) zur Beschleunigung des technologischen Prozesses führt. Die geschaffenen Wärmedämmbaustoffe kennzeichnen sich durch niedrige Dichte und niedrige Wassersorptionsfähigkeit. Dank niedriger Wassersorptionsfähigkeit bleibt die Wärmeleitfähigkeitszahl dieser Wärmedämmstoffe sogar bei der erhöhten Feuchtigkeit niedrig. Bei der Verwendung solcher Wärmedämmbaustoffe verringert sich die Belastung auf die Bauelemente der Gebäude bedeutend, was zur Gewichtsabnahme der Bauelemente führt.

Literatur

1. Талипов Н.Х., Атакузиев Т.А., Негматов С.С., Алломов М. Подбор составов гипсоцементных композиционных материалов с повышенными механическими свойствами //ДАН РУз, 2001.-№1. - С.120-122.
2. Талипов Н.Х. Улучшение свойств композиционных строительных материалов на основе гипсовых вяжущих //Композиционные материалы, 2004.- № 3. - С.147-149.
3. Попов К.П., Шмурнов И.К. Физико-механические испытания строительных материалов. – М.: Высшая школа, 1989. - 240 с.
4. Талипов Н.Х., Негматов С.С. Роль межкристальных контактов в формировании прочности гипсового камня из фосфогипса //Сб тр. Респ. НТК «Современные технологии переработки местного сырья и продуктов». –Ташкент, 23-24 октября 2007 г.
5. Талипов Н.Х., Атакузиев Т.А., Негматов С.С., Алломов М. Подбор составов гипсоцементных композиционных материалов с повышенными механическими свойствами //ДАН РУз, 2001.-№1. - С.120-122.

Nigmatulla Hamidowitsch Talipow,	**Dilmurod Nigmatullajewitsch**

Dr. rer. techn., Prof., Staatsbetrieb
„Fan wa tarakkijet“ der TaschGTU
Mirso Golib, 7a, 100174 Taschkent

Abdukabul Abdunabijewitsch Nuljagynow
Rektor der Staatsuniversität Buchara
M. Ikbal Str., 11
200100, Buchara

Talipow,
Wissenschaftler, Staatsbetrieb,
„Fan wa tarakkijet“ der TaschGTU,
Mirso Golib, 7a, 100174 Taschkent

Hidojt Egantajewitsch Irismetow
Forscher-Praktikant, Staatsbetrieb,
„Fan wa tarakkijet“ der TaschGTU,
Mirso Golib, 7a, 100174 Taschkent

Nafisa Dshurajewa
Forscher-Praktikant, Staatsbetrieb,
„Fan wa tarakkijet“ der TaschGTU
,Mirso Golib, 7a, 100174 Taschkent

Talipow N.H., Negmatow S.S., Talipow D.N., Rawschanow S.A., Achmedow K.M.

PRODUKTION VON FEUERFESTEN GIPSPAPPENPLATTEN UNTER ANWENDUNG VON ALUMOSOLIKAT-MIKROSPHÄREN

Einleitung

Die heutigen Bedingungen der Entwicklung des Bauzweiges tragen zum Ausbau der Rohstoffbasis für Produktion von Baustoffen und -erzeugnissen unter Anwendung von Industrieabfällen als Füllstoff bei. Dadurch ist es möglich, nicht nur die Bauproduktion bedeutend zu verbilligen, sondern auch ihre Qualität zu erhöhen.

Mit Berücksichtigung der Tatsache, dass nicht alle Stoffe und Erzeugnisse, die in der Bauindustrie verwendet werden, den Normen der ökologischen Ungefährlichkeit, Sicherheit und Lebensdauer entsprechen, ist es möglich, die bautechnischen Eigenschaften und Betriebseigenschaften der zu errichtenden Gebäude und Bauten durch die Verwendung der Mineralbinder und Mehrstoffgemische auf Basis solcher Mineralbinder zu erhöhen. Beachtenswert sind die Gipsbaustoffe und -erzeugnisse, die den modernen Anforderungen der In-und Auslandnormen entsprechen und sich durch hohe Feuer-und Brandfestigkeit, ökologische Ungefährlichkeit sowohl bei der Produktion als auch bei der Anwendung und Verwertung, architektonische Ausdruckskraft und viele andere notwendige Eigenschaften kennzeichnen. Dank diesen Eigenschaften kann man die Gipsstoffe und Erzeugnisse auf Basis der Gipsstoffe als aussichtsreiche Baustoffe des XXI Jh. betrachten.

Zurzeit werden die Gipsbindemittel bei der Produktion von Baustoffen weitestgehend verwendet, was die Anforderungen an ihre Eigenschaften bedingt. Die Gipsbinder, die bei der Produktion von Baustoffen nach einem Gussverfahren verwendet werden, sollen sich durch bestimmte Erhärtungszeit, gute Verarbeitbarkeit, gute Stabilität in den Dispersionen, hohe Druck-und Biegefestigkeit und gute Schall-und Wärmedämmeigenschaften kennzeichnen. Um diese Eigenschaften zu gewährleisten, ist es notwendig, einige chemische und mineralische Zusätze einzusetzen. Bei der Anwendung der chemischen und mineralischen Zusätze als Füllstoff bei der Produktion von Gipspappenplatten auf Basis der Gipsbindemittel ist es möglich, den Kristallisationsvorgang der Struktur des Kalziumsulfat-Doppelhydrats im Prozess der Formgebung der Gipspappenplatten zu regeln und die physikalisch-chemische und bautechnische Eigenschaften der Fertigerzeugnisse zu verbessern [1,2].

Rohstoffe und Untersuchungsdurchführung

In der vorliegenden Arbeit wurde das β-Kalziumsulfat-Halbhydrat Г-6, das aus dem natürlichen Gipsstein durch Kochen in den Siedekesseln hergestellt ist, eingesetzt. Die physikalisch-mechanischen Eigenschaften der Gipsbindemittel wurden laut GOST 23789-79 „Gipsbindemittel. Versuchsmethoden“ untersucht. Die Ausgangsrohstoffe, Mehrstoffgipsbinder und der Erhärtungsvorgang wurden mittels chemischer Analysen, Lichtmikroskopie, Differential-Thermoanalysen und Röntgenphasenanalysen untersucht.

Die wichtigsten physikalisch-mechanischen Eigenschaften der Gipsbindemittel wurden laut Methodik untersucht [3].

Die Gipsbindemittel haben folgende Eigenschaften:

Druckfestigkeit nach 2h, MPa	6,10
Biegefestigkeit, MPa	3,60
Erhörtungszeit, min	
Anfang	3,00
Ende	9,00
Mahlfeinheit: Siebrückstand (Sieb № 2), %	0,40
Wasser-Bindemittel-Verhältnis	0,64
Druckfestigkeit im trockenen Zustand, MPa	16,8
Biegefestigkeit im Trockenen Zustand, MPa	7,50
$CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$-Gehalt,%	96,2

Bei der Formung der Gipspappenplatten wurden Alumosilikat-Mikrosphären als Füllstoff angewandt. Bei der Produktion von üblichen Gipspappenplatten wurde die gelbe Verkleidungspappe, und bei der Produktion von feuerfesten Gipspappenplatten die rote Verkleidungspappe verwendet. Bei der Produktion von üblichen und feuerfesten Gipspappenplatten wurde die 1225mm und 1200mm breite Verkleidungspappe laut GOST 6366-97 verwendet. Während der Untersuchungen wurde die modifizierte Stärke aus dem Reishäcksel anstatt der Maisstärke eingesetzt, die in kaltem Wasser sehr gut gelöst wird. Die zum Gipsbrei zugegebene modifizierte Stärke trägt zur Verbesserung der rheologischen Eigenschaften der geschaffenen Formmasse-Zusammensetzung während der Formung eines ununterbrochenen Gipspappenbandes bei.

Bei der Durchführung der industriellen Erprobungen der Gipspappenplatten wurden die Alumosilikat-Mikrosphären in der Menge von 5% zu Bindermasse zugegeben. Die Alumosilikat-Mikrosphären (Schüttdichte: 430 kg/m^3) wurden aus der Flugasche hergestellt, die beim Verfeuern der Braunkohle in den Wärmekraftwerken anfällt. [4]. Die physikalischen Eigenschaften der Alumosilikat-Mikrosphären sind in der Tabelle angegeben.

Um die Fließfähigkeit des Gipsteiges zu erhöhen, wurde der Weichmacher auf Basis des Polykarboxylat-Esters eingesetzt. Die Formmasse, die das β-Kalziumsulfat-Halbhydrat (β- $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$) und Alumosilikat-Mikrosphären enthielt, wurde einem horizontalen Mischer zugeführt, wo die Ausgangsrohstoffe und die Wasserlösung der modifizierten Stärke vermischt wurden. Dabei wurde die Formmasse mit der Fließfähigkeit von 22-24 cm gebildet.

Tabelle: Physikalische Eigenschaften der Alumosilikat-Mikrosphären

Teilchengröße, mm	0,04	0,1-0,3	0,25
Schüttdichte, kg/m^3	650	430	340
Durchschnittsdruck, kN	24	24	24
Wärmeleitfähigkeit, W/mK	0,08	0,08	0,08
Feuchtegehalt, nicht mehr, %	0,50	0,50	0,50
Farbe	cremefarben, weiß	cremefarben, weiß	cremefarben, weiß
Fraktionsgehalt, %	22,3	31,8	45,9

Die Formmasse auf Basis des Gipsbindemittels und der Alumosilikat-Mikrosphären floss durch die Öffnungen des Mischers auf die untere Pappenschicht aus. Dabei wurde die Pappe mittels des Förderbandes eines Formtisches bewegt. Die Formmasseschicht verteilte sich gleichmäßig der Breite der untere Pappenschicht nach, die sich auf dem Rütteltisch befand, wo sich die Gipsmasse dank der kontinuierlichen Schwingung der Breite der Verkleidungspappe nach gleichmäßig verteilte, und mit der zweiten Verkleidungspappenschicht bedeckt wurde.

Die Formmasse zwischen zweien Verkleidungspappenschichten wurde durch die Formpresse gelassen. Dabei wurde ein ununterbrochenes Gipspappenband der Länge des Förderers nach gebildet. Dann wurde das Gipspappenband durch Glasbügelvorrichtung über dem Förderband gelassen, um dem Gipspappenband eine glatte Oberfläche zu verleihen. Um die Kanten des Gipspappenplattenbandes zu formen, wurden die Metallplatten im Anfangsbereich des Förderers am Rahmen unter der Bügelvorrichtung von beiden Seiten befestigt. Vom Förderband wurde das Gipsplattenband dem Rollenförderer zugeführt. Das geformte Gipsplattenband wurde am Ende des Förderers mittels einer Guillotine in die 2560-2580 mm längen Platten zerschnitten. Dann wurden die Platten in einem sechsstufigen Trockner bei der Temperatur von 150 ± 10^oC im Laufe von 95-120min getrocknet. Die physikalisch-mechanische Eigenschaften der hergestellten Gipspappenplatten auf Basis der geschaffenen Zusammensetzung wurden nach GOST 6266-97 bestimmt.

Untersuchungsergebnisse und Ergebnisanalyse

Die geschaffene Zusammensetzung auf Basis des β-Kalziumsulfat-Halbhydrats und Alumosilikat-Mikrosphären zur Produktion von feuerfesten Zwischenwand-Gipspappenplatten wurde mittels einer funktionierenden Fertigungsstraße zur Produktion von Gipspappenplatten approbiert. Hergestellt wurden die 2500mm langen, 1200mm breiten, 12,5 und 16,0mm dicken feuerfesten Zwischenwand-Gipspappenplatten mit geraden Kanten. Die Untersuchungsergebnisse zeugen davon, dass das Vorhandensein von Alumosilikat-Mikrosphären (bis 5%) im Gipsteig zur Verringerung des Stärkelösungsverbrauchs bei der Formung des Gipspappenbandes beiträgt. Untersucht wurde der Vorgang der Formung des Gipspappenbandes der Fördererlänge nach. Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass der Vorgang der Formung des Gipspappenbandes der Fördererlänge nach besser wurde. Die Erhärtungszeit des Gipsteiges betrug 7-8min. Dabei wurde der Vorgang der Wärmeentwicklung intensiver [5,6]. Die Untersuchungen des Vorganges der Gipsteigerwärmung während der Formung der Gipspappenplatten der Fördererlänge

nach zeugen davon, dass die Erhärtung der geschaffenen Zusammensetzung 3-4min nach dem Anmachen beginnt. Dabei verläuft der Vorgang der Strukturbildung des Kalziumsulfat-Doppelhydrats.

Im Ergebnis von durchgeführten Laborversuchen und industriellen Erprobungen ist es festgestellt, dass die Zugabe von Alumosilikat-Mikrosphären zum Kalziumsulfat-Halbhydrat bei der Produktion von Gipspappenplatten auf die Fertigungseigenschaften und physikalisch-mechanischen Eigenschaften der Gipspappenplatten positiv einwirkt. Die Ergebnisse von industriellen Erprobungen zeigen, dass sich die rheologischen Eigenschaften des Gipsteiges nicht veränderten, die Feuchtigkeit der zu formenden Masse abnimmt, was zur Beschleunigung des Trocknungsvorganges der Gipspappenplatten führt. Dabei verringert sich die Masse der Gipspappenplatten um 8-10%.

Schlussfolgerungen

Im Ergebnis von durchgeführten Laborversuchen und industriellen Erprobungen ist es festgestellt, dass die Zugabe von Alumosilikat-Mikrosphären zum Kalziumsulfat-Halbhydrat bei der Produktion von Gipspappenplatten auf die Fertigungseigenschaften und physikalisch-mechanischen Eigenschaften der Gipspappenplatten positiv einwirkt. Die Gipspappenplatten, die die Alumosilikat-Mikrosphären enthalten, entsprechen nach ihren physikalisch-mechanischen und wärmetechnischen Eigenschaften den Anforderungen an feuerfeste Gipspappenplatten. Dabei verringert sich die Masse der Gipspappenplatten um 8.10%. Die durchgeführten Untersuchungen zeigen davon, dass das Wesen des eingesetzten Weichmachers den Erhärtungsvorgang und die Festigkeitseigenschaften der Gipspappenplatten bedeutend beeinflusst. Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass das Vorhandensein von Alumosilikat-Mikrosphären (bis 5%) im Gipsteig zur Verringerung des Stärkelösungsverbrauchs bei der Formung des Gipspappenbandes beiträt.

Literatur

1. Талипов Н.Х., Улучшение свойства композиционных строительных материалов на основе гипсовых вяжущих // Композиционные материалы.- 2004.- № 2. С.147-49
2. Кузнцова Т.А., Кудряшов И.В., Тимашев В.В.Физическая химия вяжущих материалов. -М.: Высшая школа, 1989.-384 с.
3. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-механического анализа вяжущих веществ. -М.:Высшая школа, 1981.-330 с.
4. Ревва И.Б., Вакалова Т.В., Егорова Е.Ю. Теплоизоляционные материалы из минерального сырья и техногенных отходов. Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья. Доклады VI Всероссийской научно-практической конференции. М.: 2006. С.56- 62.
5. Талипов Н.Х., Атакузиев Т.А. Получение композиционных материалов на основе модифицированного фосфогипсового вяжущего // Композиционные материалы. -Ташкент, 2001.-№3. С. 104-106.

6. Грацианский В.И., Гордашевский П.Ф., Балдин В.П. оценка микроструктуры продуктов дегидратации гипса // Строительные материалы. -М.,1981.-№ 4.-С.24-26.

Nigmatulla Hamidowitsch Talipow,
Dr. rer. techn., Prof.,
Staatsbetrieb „Fan wa tarakkijet“
der TaschGTU,
Mirso Golib, 7a, 100174 Taschkent

Dilmurod Nigmatullajewitsch Talipow,
Wissenschaftler,
Staatsbetrieb „Fan wa tarakkijet“ der TaschGTU,
Mirso Golib, 7a, 100174 Taschkent

Sobjibshon Sodikowitsch Negnatow
Mitglied der Akademie der Wissenschaften der Republik Usbekistan,
Betriebsleiter,
Staatsbetriebs „Fan wa tarakkijet“
der TaschGTU,
Mirso Golib, 7a, 100174 Taschkent

Sochidshon Alkarbojewitsch Rawschanow,
Forscher-Praktikant,
Staatsbetrieb „Fan wa tarakkijet“
der TaschGTU,
Mirso Golib, 7a, 100174 Taschkent

Kadirchon Machmudowitsch Achmedow
Wissenschaftler,
Staatsbetrieb „Fan wa tarakkijet“
der TaschGTU,
Mirso Golib, 7a, 100174 Taschkent

Kantautas A., Vaičiukynienė D., Dikavičius J.

Composite Portland cement material for the filling of aluminum structures profiles

1. Introduction

A strong focus on fire safety of buildings is provided as the construction sector becomes more complex and perfect.

Fire resistant systems in most cases consist of several interconnected special seals with half-profiles and special cavities for fireproof cement filler (Fig. 1). The refractory filler composition may vary, but the goal is one - as low as possible flammability, smoke emission, degradation of mechanical properties during temperature increase, etc. [1].

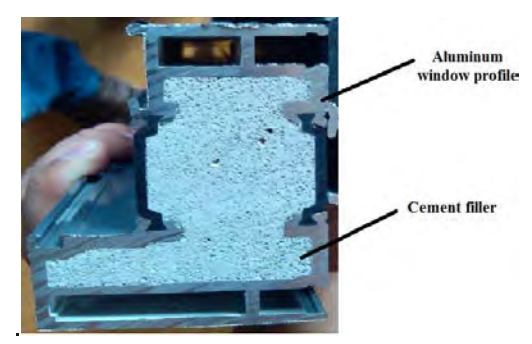


Fig. 1 Cross section of aluminum window profile

At present, the need of fire partitions in Lithuania, compared to the previous year, has increased. Manufacturers in order to meet the growing demand started to increase production capabilities of fire aluminum and glass constructions and variety of systems [2].

It is supposed that steel structures are not flammable, but during the fire, after the complete melt of aluminum, cement composite in profiles has to accept not only glass unit loads, but also the resulted loads due to unequal deflection of the constructions in different areas of partition [3].

Some scientists believe that in particular cases the cement stone properties improve [4, 5], and „chilling" effect is reached at the certain temperatures of heat treatment of the mixture, i.e., the mechanical resistance properties are improved because of the pozzolanic composites use for catalization of Portland cement hydration products (calcium hydroxide) and pozzolanic reaction.

Silica dust is the promising cement compound additive, improving high temperature-treated mechanical properties of cement stone; its additive promotes the formation of CSH composition in cement stone. This results in a much better adhesion of the cement matrix with all types of fillers (both small and large). Their optimum amount must be taken into account while designing mixtures with silica dust. In many cases it is between 10 - 12% of the total weight of the mixture. Portland cement mixtures are likely to change their volume despite their good mechanical properties after high-temperature processing. This is related to chemically bound water located in Portland cement stone.

This water is released from the stone in case of sudden temperature changes, thus creating a porous structure and the sample shrinkage. [6].

Blast furnace slag utilization in refractory cementitious composites has been investigated in order to use environmentally friendly materials. The results have showed that it is much more effective when the slag is cooled by air in natural conditions. Water-cooled slag was much more porous, and for this reason this kind of slag and Portland cement formed hydrated samples withstood the lower load [7].

Ecological aspect in the nowadays industry occupies a significant place, so the blends made from recycled materials are very attractive. Research results showed that the samples with the recycled concrete could stay not overheated for a longer time, i.e., while the temperature of the sample with recycled concrete in the internal structure at the same time was significantly lower. It is associated with much porous structure. The samples with recycled concrete do not show so good mechanical values as with conventional concrete [8].

A number of works have been carried out using mixtures of geopolymer matrix. Physical strength of such mixture is directly correlated by alkalinity and concentrations of aluminosilicate materials. Such materials after heat treatment have lost only about one third of the initial mechanical strength [9-11].

The aim of the work is to produce refractory Portland cement mixture, suitable for aluminum structures.

2. Experimental program

2.1. Raw Materials

Portland cement from JSC „Akmenės cementas“ CEM II/A-L 42,5 N was used as a binder. Clinker in this cement makes 80-94 %, and limestone (L) ($CaCO_3$) makes 6-20 %. Its chemical composition is: SiO_2 = 16.16 %, Al_2O_3 = 4.4%, Fe_2O_3, = 2.4 %, CaO = 61.2 %, MgO, = 1.8 %, R_2O = 1.1 %, SO_3 = 2.5 %; and mineral composition is: C_3S = 35 % C_2S = 21 % C_3A = 7.6 %, C_4AF = 7.3 %.

Expandedperlite is igneous mineral, heat-treated at high temperature This material contains: SiO_2 = 74.1 %, Al_2O_3 = 13 %, Fe_2O_3 = 0.7 %, CaO = 0.9 %, MgO = 0.2 %, Na_2O = 3.8 %; K_2O = 6.1 %, TiO_2 = 0.3 %, H_2O = 0.8%, its bulk density is 113 kg/m^3**.**

Zeolitized perlite. This expanded perlite is specially manufactured for 3h at 100°C using NaOH alkaline medium with the additionally added missing amount of $Al(OH)_3$ for obtaining zeolite. Hydrosodalite (zeolite) prevailed in washed by water product. Zeolitized perlite (perlite with hydrosodalite) contains: SiO_2 = 31.41 %, Al_2O_3 = 31.36 %, Fe_2O_3 = 0.56 %, CaO = 1.82 %, MgO = 0.25 %, Na_2O = 19.56 %, K_2O = 1.05 %, TiO_2 = 0.25 %, H_2O = 13.75%, the bulk density is 350 kg/m^3.

2.2. Experimental Process

The tests with the mixtures of only two materials (a binder, and a filler) (Table 1) were provided in order to simplify the production of the mixtures for refractory aluminum profiles filling.

The samples from the paste were formed by mixing the composition of each mixture with water in the ratio V/K = 0.45, 40 × 40 × 160 mm, they were hardened according requirements of EN 1015-11 standard. The composition of the samples was selected from the already used in the industry mixture recipes.

Tab. 1. Percentage composition of mixtures for weight %

Mixture	CEM II 42.5	Zeolitized perlite	Perlite
5CP	95	5	-
10CP	90	10	-
20CP	80	20	-
5P	95	-	5
10P	90	-	10
20P	80	-	20

The test procedure of hardened cement paste compressive strength was applied according to the EN 196-1.

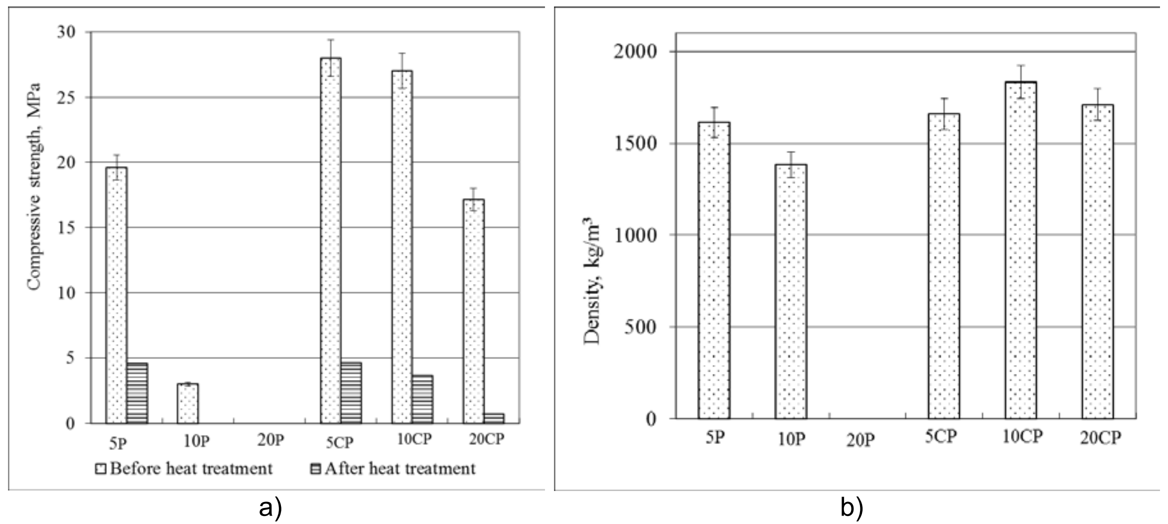
The samples were heat-treated in an electric oven after 28 days of hydration. The temperature increase to 850 °C temperature and isothermal time-keeping mode in the oven were carried out according to standard EN 1363 Class EI30 test procedure requirements. After heating, the samples were cooled to room temperature, holding them in the oven.

The X-ray powder diffraction data were collected using DRON-6 X-ray diffractometer equipped with Bragg-Brentano geometry using Ni-filtered Cu Kα radiation and graphite monochromator. Operating voltage of 30 kV and emission current of 20 mA were used in the experiments.

The structure of hardened cement paste was studied by scanning electronic microscopy. A high resolution scanning electron microscope FEI Quanta 200 FEG with a Schottky field emission *gun* (*FEG*).

3. Results and discussion

The profile filler, after melting of aluminum walls profiles absorb the load of the whole construction, mostly the load of glass unit, which is concentrated in the two support points where the glass package is produced. This aspect is particularly important, because the destructions can appear because of improperly design of the mixture and the product would lose its fire resistance requirements. Marginal compressive strength was determined precisely for this purpose (Fig. 2 a). It was found that the specimens of 5P and 5cp type withstood maximum load. This is related to higher material density (Fig. 2 b) that is determined by a large quantity of cement and a relatively small amount of filler. However, the strength value of 10CP type samples fully satisfies the requirements for filling profile. The sample 20P because of too large amount of expanded perlite has not bound.



a) b)

Fig.2 Cement samples: compressive strength before (a) and after (b) thermal treatment (b).

X-ray analysis (XRD) of cement samples (Fig. 3) show that portlandite, calcite, alite, belite, and calcium silicate, as well as small amount of ettringite, brownmillerite, calcium aluminate sulphate hydrate, and calcium aluminate hydrate dominate there.

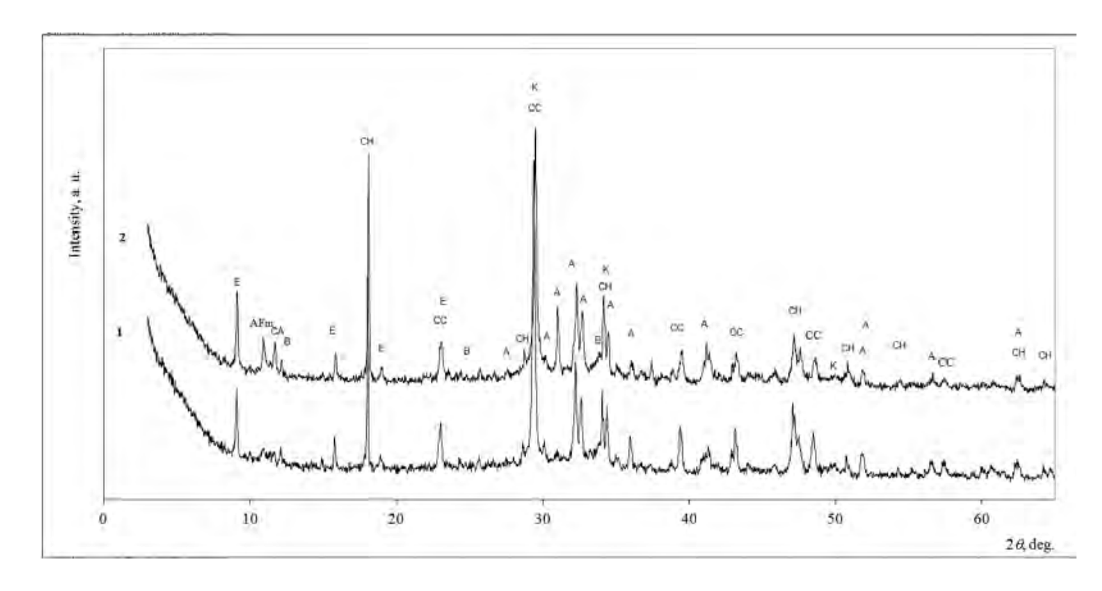


Fig.3 X-ray diffraction patterns of hardened cement paste 10P (1) and 10CP (2) after 28 days. Notes: CH – portlandite; A – alite; D – belte, K – calcium silicate hydrate; E - ettringite; CC- calcite, B – brownmillerite, Afm - calcium aluminate sulfate hydrate, CA - calcium aluminate hydrate

The peaks characteristic to calcite and portlandite are more intensive after the change of 10% of Portland cement by perlite (Fig. 3, 1 cr.), and at the same time their larger amounts are in cement stone, compared with samples where the same amount of Portland cement is replaced by zeolitized perlite. It can be argued that in this case the additive pozzolanic properties are shown and therefore the additional calcium hydrosilicates amount is formed.

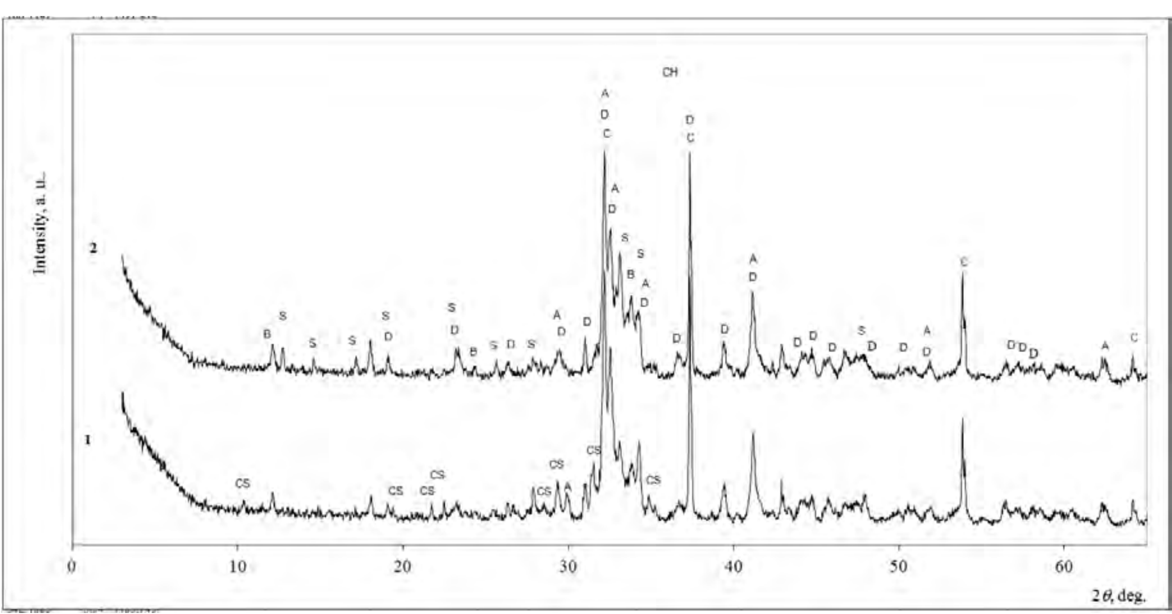


Fig.4 X-ray diffraction patterns of heated hydrated 10P (1) and 10CP (2) samples. Notes: C - calcium oxide, D - belite, A – alite, B - brownmillerite, S – spurrite, CS – calcium silicate suphate.

Mineral composition of encaustic samples was similar (Fig. 4). Calcium oxide, belite, alite, brownmillerite, spurrite and calcium silicate sulfate dominated there. Similar results are presented in the works of other scientists [12, 13].

SEM images were made of hydrated samples with 10% of Portland cement replaced by perlite (10P) or zeolitized perlite (10CP). Using zeolitized perlite, the particles of porous structure perlite are stated in the image Fig. 5 a with white zeolite structure on the walls having formed during zeolitization process (hydrosodalite crystals of cubical form) and improving the properties of pozzolanic additives. The hexagonal tabular portlandite, prismatic etringite crystals and hexagonal calcium aluminate hydrates were identified in the junction between perlite filler and matrix (inside zeolitized perlite pores and on the walls). semi-amorphous needle calcium silicate crystals make a significant part there, which arguments about very good contact between the filler and the cement matrix.

Porous structure perlite particle and fine grained fraction of cement stone structure can be observed in the samples with perlite. Interdependently comparing contact zones between zeolitized perlite or regular perlite and cement stone, it can be argued that a better staple is in the sample where zeolitized perlite was used.

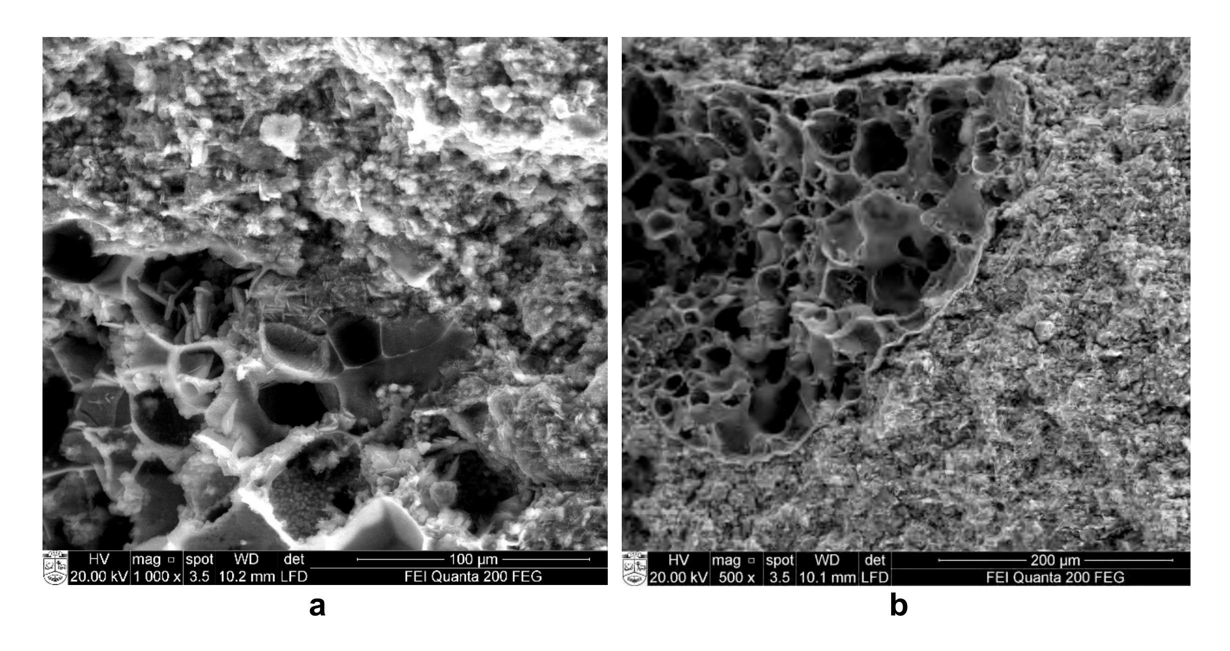


Fig. 5 Images of 10cp-type samples: a) before heat treatment, and b) after the heat treatment

The structure of samples changes after the heat treatment (Fig. 6). Heat-treated 10cp sample SEM image (Fig. 6 a) shows that major part of hydrosodalite on semi melted perlite particles was changed, and spurrite crystals where formed in its place. Only formless fine-grained structure was determined after heat-treatment of 10P sample.

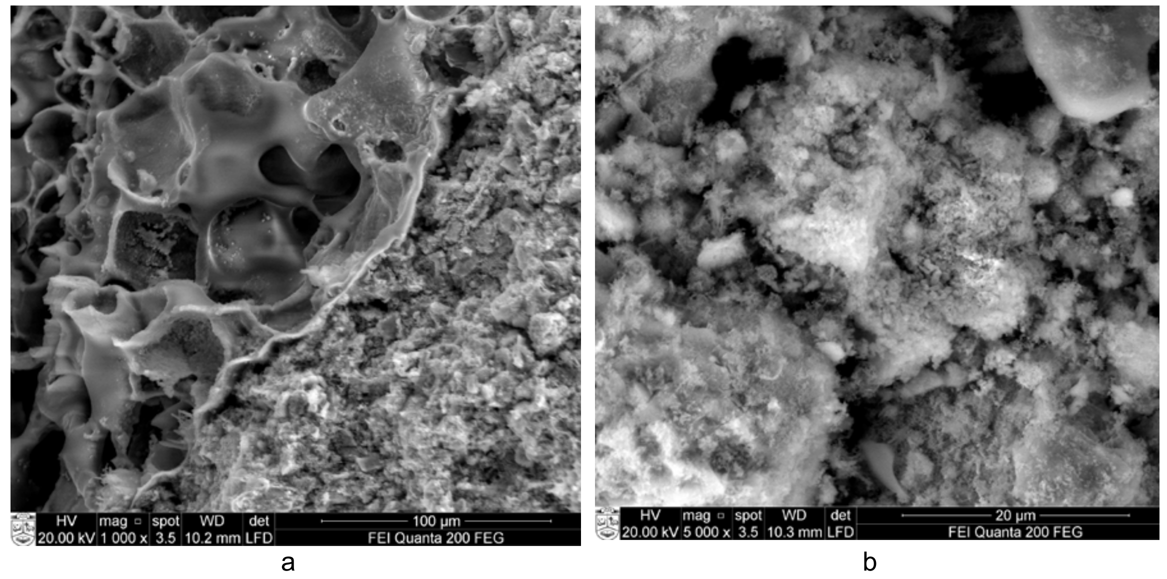


Fig.6. Images of 10P-type samples: a) before heat treatment, and b) after the heat treatment

After the analysis of the research results it can be concluded that 10CP mixture is the best for aluminum profiles fill. In general, promising perlite as easy structural filler is possible only after its zeolitization.

4. Conclusions

It was found that the use of expanded perlite as a filler in cement systems is possible only after zeolitization. Such mixture is effective not only because of its physical characteristics, but also by the simplicity of the manufacturing process, and would have low economic cost.

It has been stated that the usability of Portland cement and zeolitized perlite mixtures for aluminum filling are assessed positively, their mixtures have high density (ranging about 1650 kg/m^3). 10CP mixture suit best for aluminum profile filling. The use of such mixtures in other systems where the weight is not important is indeclinable.

Zeolitization of the expanded perlite improves its pozzolanic properties, and thus increases its thermal fire resistance.

References

[1] Teleskivi, P.F.: *Fire resistant structure*, U.S. Patent No. 4,282,687. 11 Aug. 1981.

[2] Kerševičius V.; Vaitkevičius V.; Martikaitis R.: *New Fire aluminum and glass design system*, Conference "Intelligent Building", Kaunas, (2006), S. 138-143, (ISBN 99552-51492)

[3] Maljaars, J.; Fellinger, J.E.J.; Soetens, F.: *Fire Exposed Aluminium Structures*, Heron 50-4 (2005), S. 261-278.

[4] Skvára, F.; Sevčík, V.: *Influence of high temperature on gypsum-free Portland cement materials*, Cement and concrete research 29 (1999) 5, S. 713-717.

[5] Ramachandran, V.C.: *Application of Differential Thermal Analysis in Cement Chemistry*, Chemical Publishing, New York, 1969.

[6] Saada, M.; Abo-El-Eneinb, S.A.; Hannaa, G.B.; Kotkata, M.F.: *Effect of temperature on physical and mechanical properties of concrete containing silica fume*, Cement and Concrete Research 26 (1996) 5, S. 669-675.

[7] Shoaib, M.M.; Ahmed, S.A.; Balaha, M.M.: *Effect of fire and cooling mode on the properties of slag mortars*. Cement and Concrete Research 31 (2001) 11, S. 1533-1538.

[8] Dong, H.Y.; Cao, W.L.; Zhang, J.W.: *Study on Fire Resistant Performance of Recycled Concrete Tubular Structures*, Applied Mechanics and Materials 256 (2013), S. 2781-2785.

[9] Lyon, R.E.; Balaguru, P. N.; Foden, A.; Sorathia, U.; Davidovits, J.; Davidovics, M.: *Fire-resistant aluminosilicate composites*. Fire and Materials 21 (1997) 2, S. 67-73.

[10] Cheng, T.W.; Chiu, J. P.: *Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag*, Minerals Engineering 16 (2003) 3, S. 205-210.

[11] Kovalchuk, G.; Krivenko P.V.: *Producing fire-and heat-resistant geopolymers*. Geopolymers: Structures, Processing, Properties and Industrial Applications (2009), S. 229-268.

[12] Tuttle, O.F.; Harker, R.I.: *Synthesis of spurrite and the reaction wollastonite+ calcite= spurrite+ carbon dioxide*, Am. J. Sci. *255* (1957), S. 226-234.

[13] Manovic, V.; Anthony, E.J.: *Screening of binders for pelletization of CaO-based sorbents for CO2 capture*, Energy & Fuels 23 (2009) 10, 4797-4804.

Autors:

Dr.-Ing. Aras Kantautas
Kaunas University of Technology
Radvilėnų pl. 19
50254 Kaunas
aras.kantautas@ktu.lt

Dr.-Ing. Danutė Vaičiukynienė
Kaunas University of Technology
Studentų g. 48
51367 Kaunas
danute.palubinskaite@ktu.lt

Ing. Mindaugas Šukutis
Kaunas University of Technology
Studentų g. 48
51367 Kaunas
mindaugas.sukutis@stud.ktu.lt

Al Saadi T.H.A., Badanoiu A., Voicu G., Stoleriu S.

Inorganic polymers based on cullet glass

1. Introduction

Inorganic polymers, also known as geopolymers, are 3D framework structures in which tetrahedral $[SiO_4]^{4-}$ and $[AlO_4]^{5-}$ units are connected with alkali ions balancing the negative framework charge [1]. These materials results by alkali activation of aluminosilicate materials such as metakaoline, fly as, slag and so on.

Glass cullet, from municipal waste stream, can be also used as solid component for geopolymer synthesis [2,3]. Sodium or potassium hydroxide solutions are generally used for activation of fine glass powders, resulted by the comminution of soda-lime glass cullet [2-4] or cathode ray tubes glass [5]. The main drawback of these materials is their low hydrolytic stability, determined by the low amount of aluminum in the raw material (glass) [2].

This paper presents the synthesis and properties of inorganic polymers obtained by the alkali activation of fine powders resulted by the comminution of different types of glass cullet (brown, green, white or mixed colors)

The influence of an alkaline waste with Al content i.e. red mud (waste generated in bauxite processing) on the microstructure and compressive strength of these geopolymers is also presented in this paper.

2. Experimental

The materials used for geopolymers synthesis were: i) glass powder resulted by cullet grinding in a ball mill; ii) red mud slurry from bauxite processing plant.

All studied glasses were soda-lime glasses with 68-71% SiO_2, 12-13,5% Na_2O and 9.75-11.5% CaO (fig.1). The different color of glasses was determined by low amounts (<0,3%) of coloring elements i.e. Cr_2O_3 (green) or C (brown) along with Fe_2O_3 (1.65-2.41%).

The glass cullet were ground in a laboratory ball mill up to a fineness corresponding to the following Blaine specific surface areas: i) green glass - 2981 cm^2/g; ii) brown glass - 3189 cm^2/g; iii) white glass- 2858 cm^2/g; iv) mixed glass – 3265 cm^2/g.

Red mud sludge, a residue from bauxite processing plant, was filtrated and the resulted solution (RF) had the density of 1.015 g/cm^3 and pH of 12.96. Acid neutralization capacity (ANC) of this solution (RF) was assessed by titration with HCl 0.1 N up to a pH value of 7 [6]. The ANC was 3 moles H^+/l.

The solid part separated by sludge's filtration, was dried at 100°C and desegregated in a ball mill. The resulted powder (R) has a Blaine specific surface area of 3216 cm^2/g and the following mineralogical composition (assessed by XRD): iron oxide, iron titanium oxide, sodium aluminum silicate ($Na(AlSiO_4)$), aluminum silicate hydrate $Si_2Al_2O_5(OH)_4$, $Na_8(Si_6Al_6O_{24}).H_{0.88}(CO_3)1.44(H_2O)_2$. and calcium aluminum silicate hydrate [4].

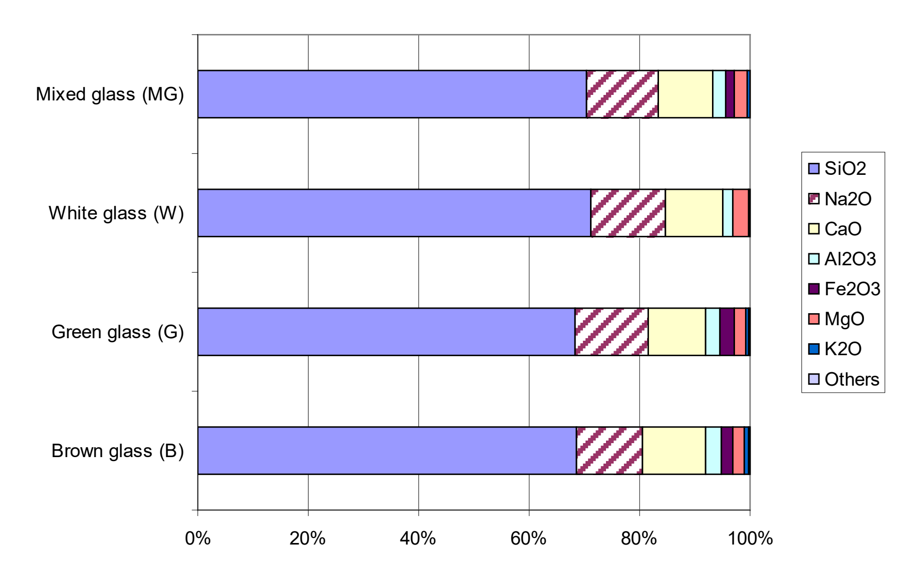


Fig.1 Oxide composition of studied glasses

Tab.1: Composition of studied geopolymers

Sample	Solid component		Liquid component		Liquid to solid (glass+red mud) ratio	Binder to agregate ratio
	Glass powder	Red mud (R)	NaOH 5M	Red mud filtrate (RF)		
Green glass (G)						
G_N5	100	-	✓	-	0.3	0.5
GR25_N5	75	25	✓	-	0.3	0.5
GR25_N5	75	25	✓	-	0.4	0.5
G-RF	100	-	-	✓	0.3	0.5
GR25-RF	75	25	-	✓	0.4	0.5
GR25-RF	75	25	-	✓	0.3	0.5
GR25-RF	75	25	-	✓	0.25	0.5
Brown glass (B)						
B_N5	100	-	✓	-	0.3	0.5
BR25_N5	75	25	✓	-	0.3	0.5
B-RF	100	-	-	✓	0.3	0.5
BR10-RF	75	25	-	✓	0.3	0.5
BR25-RF	75	25	-	✓	0.3	0.5
BR25-RF	75	25	-	✓	0.25	0.5
White glass (W)						
W_N5	100	-	✓	-	0.3	0.5
WR25_N5	75	25	✓	-	0.3	0.5
Mixed glass (MG)						
MG_N5	100	-	✓	-	0.3	0.5

Mortars with binder to sand ratio of 0.5 and different values of liquid to solid ratios (Table 1) were prepared, cast in rectangular molds (15x15x60mm) and vibrated for 2 minutes. The specimens were cured 1 and 3 days at 60°C (first day in the mold, covered with cling film, then demolded and stored in humid air - R.H.=90%); after that the specimens were cured in air (R.H. 65%) at 20 ±2°C.

Compressive strength was assessed after different periods of curing on mortar specimens, using a Tonitech machine. Compressive strength values were the average values of at least three individual values assessed on specimens cured in similar conditions.

SEM analyses were performed on selected pastes or mortar specimens coated with Ag, using a HITACHI S2600N microscope.

3. Results and discussion

The geopolymers based on glass powders activated with NaOH 5M and cured for 1 day at 60°C, develops compressive strength comprised between 15 to 24 MPa (fig. 2a). If the specimens are removed from the oven and kept up to 28 days in air at 20±2°C, a small decrease of the compressive strength (assessed after 3 days) is recorded for some compositions; according to literature this can be due to phase changes [2,7] or internal tensions due to a rapid interaction between the reactants in the first 24 h. This strength drop is not recorded systematically, for the composition based in green glass (G) is recorded a strength increase up to 14 days. The increase of curing time at 60°C up to 3 days (fig. 2b) has no major influence on the values of the compressive strengths; moreover, the compressive strength achieved after 28 days for geopolymers based on green glass (G) are smaller as compared with those assessed on the specimens cured just 1 day at 60°C.

The hardening of alkali activated glass powders is determined by the formation of a sodium aluminosilicate gel [2-4]; the presences of this gel phase in the studied geopolymers, was confirmed later by the SEM analysis. Due to the low amount of Al available from soda-lime glass, the Si to Al ratio is very high and the resulted material has a high solubility in water [2]; in a previous study [5] we've noticed an improvement of hydrolytic stability of geopolymers based on cathode ray tubes glass powder when fly ash is use to substitute 25% of solid component; therefore in this paper we've used an other addition, with high alkalinity and Al content, i.e. red mud resulted in bauxite processing [4].

The compressive strengths of geopolymers obtained by the alkali activation of glass powder and 25% red mud mixture are presented in fig. 3. It can be seen that if green, brown or white glass powders are substituted with 25% red mud (R) the compressive strengths achieved by these composition are smaller as compared with those recorded for the geopolymers based only on glass powder; this decrease can be explained by the lower reactivity of red mud which contains crystalline compounds (see §2) as compared with glass powder.

As previously presented (§2) the solution which results by red mud slurry filtration (RF) has a high alkalinity (ANC - 3 moles H^{+}/l); therefore, in order to completely re-use this waste we've used also geopolymer's formulations in which the activator solution was RF (table 1); the compressive strength values obtained on these geopolymers, based on green and brown glass powders, are presented in fig.4.

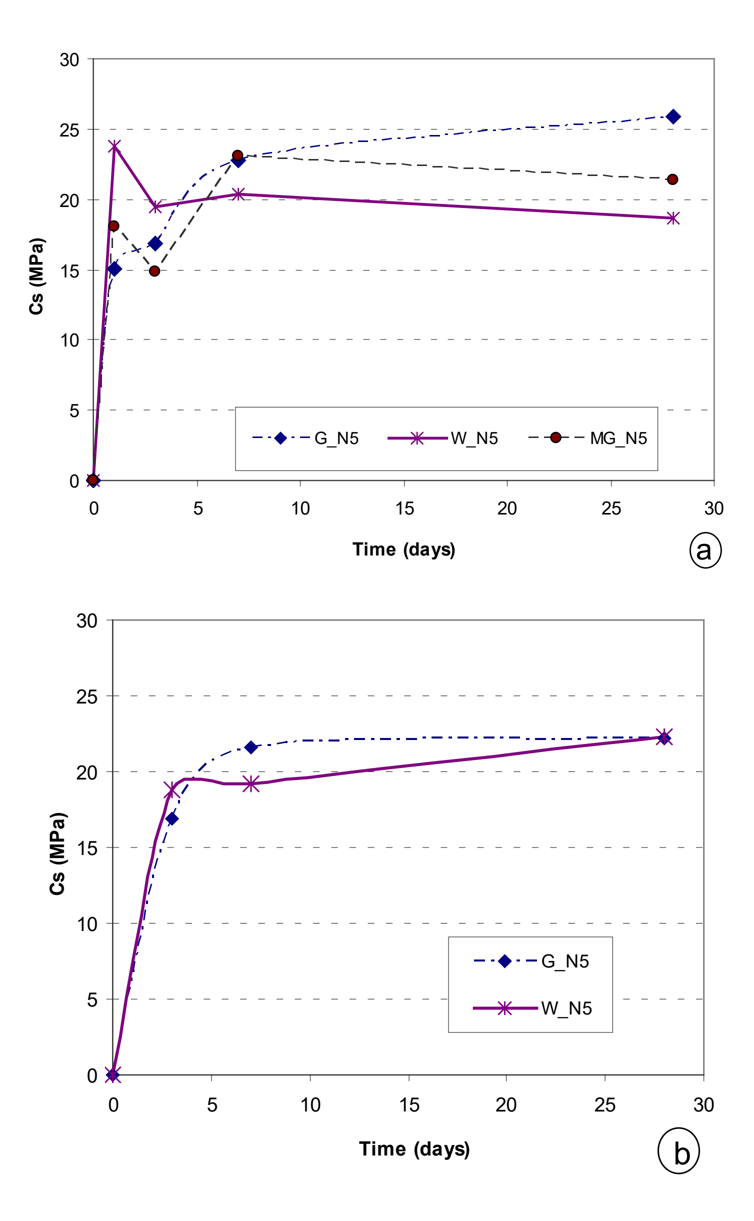


Fig.2. Compressive strength of geopolymers based on different types of glass powders cured at 60°C the first day (a) or the first 3 days (b).

As expected, the replacement of sodium hydroxide solution (5M) with a lower alkalinity solution (RF) determined a important decrease of the compressive strength values (see G_N5_0.3 as compared with G_RF_0.3 in fig. 4a and B_N5_0.3 as compared with B_RF_0.3 in fig. 4b). If the green or brown glass powders are substituted with the solid part of red mud slurry (R) the use of RF as alkali activator solution (instead of NaOH 5 M solution) increase the compressive strength values (see GR25_N5_0.4 as compared with GR25_RF_0.4 in fig. 4a); this can be explained by the ability of red mud (R) to continuously release alkaline ions in RF solution, due to the dissolution of solid waste [6].

The decrease of liquid to solid ratio from 0.4 to 0.3 or even 0.25 exerts a negative influence on compressive strengths values, most probably due to the reduction of dissolution process of alkali phases from solid waste (R) in the lower amount of RF solution.

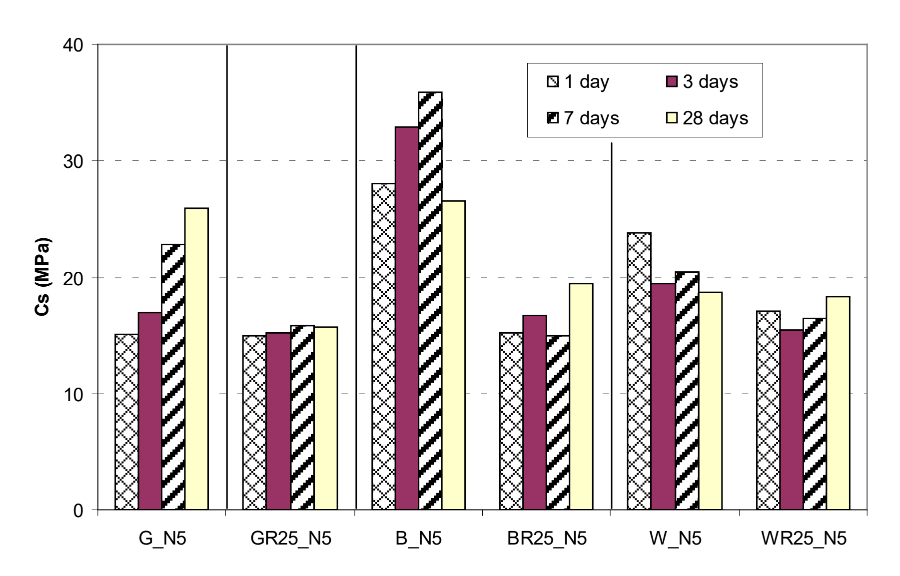


Fig.3. Influence of red mud addition on the compressive strength of geopolymers based on different types of glass (solid to liquid ratio of 0.3) cured the first day at 60°C.

The microstructure of geopolymers based on white glass (W_N5) and white glass with 25% red mud (WR25_N5) are presented in figs. 5 and 6.

In the SEM images of the geopolymer resulted by the alkaline activation of white glass with NaOH 5M solution (W_N5) one can assess glass grains, with sharp corners and edges (see arrows), embedded in a continuous gel matrix consisting most probably from sodium silicate (aluminate) hydrates.

For the geopolymers with 25% red mud addition (WR25_N5), the microstructure assessed by SEM, consists also from glass grains embedded in a continuous gel-like matrix; one can also notice the presence of coarse particles, which can be attributed to red mud [4]. These particles represent unchanged minerals, originally present in bauxite, with low reactivity vs. the alkaline solution. It is interesting to note also the presence of numerous needles like crystals which can be associated with carbonate phases [6].

The compressive strength losses of geopolymers immersed in demineralized water up to 28 days can be correlated with their hydrolytic stability [4,5]. For all studied compositions, important strength losses were recorded (between 30 to 55%); the substitution of glass powder with red mud (R) marginally improved this property, therefore, the future studies should identify new additions capable to improve this property.

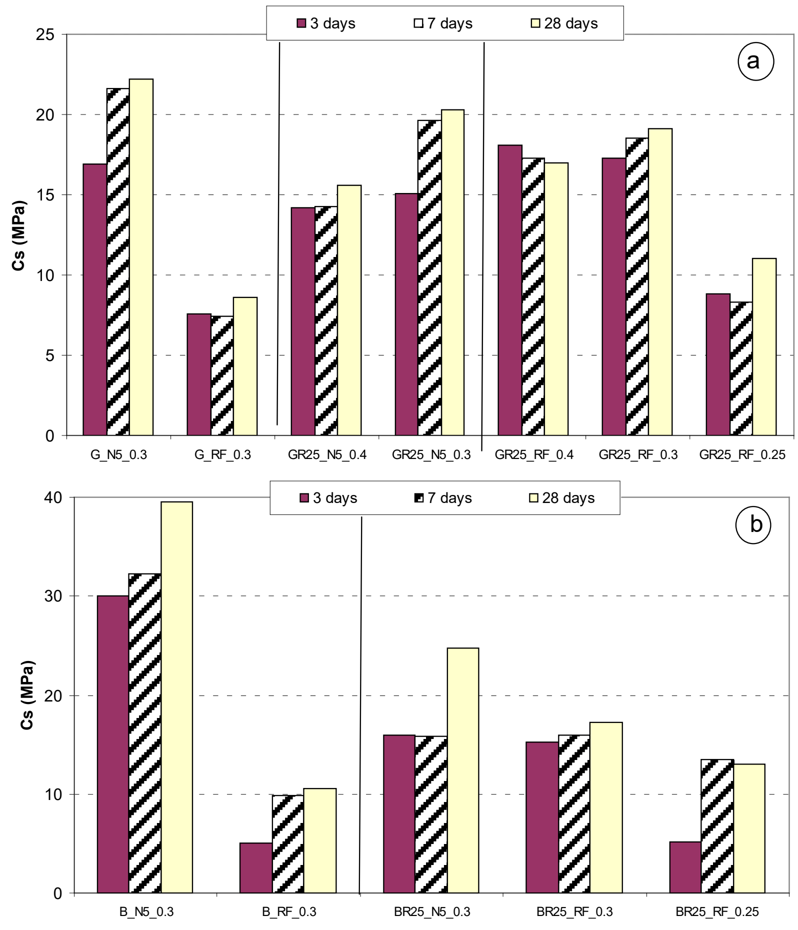


Fig.4. Influence of activator solution and solid to liquid ratio (0.25 up to 0.4) on the compressive strength developed by the geopolymers based on green glass (a) and brown glass (b) cured the first 3 days at 60°C.

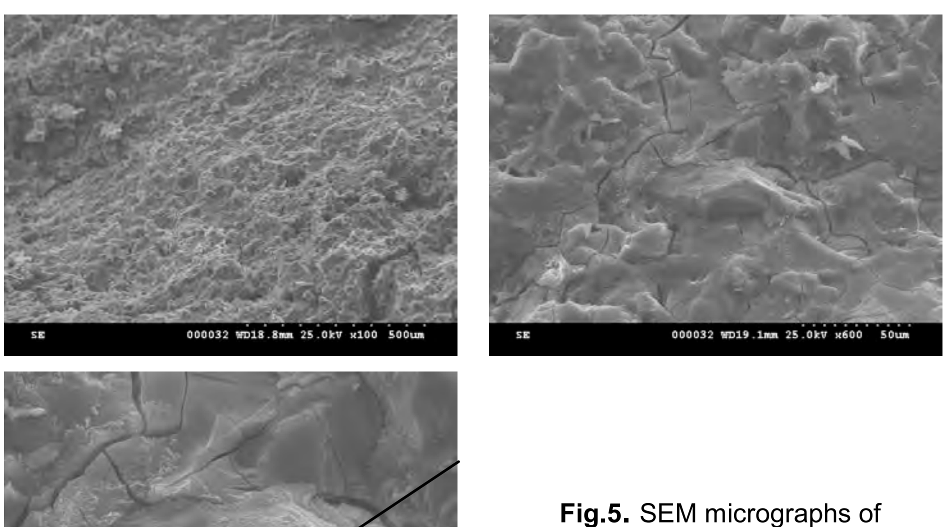
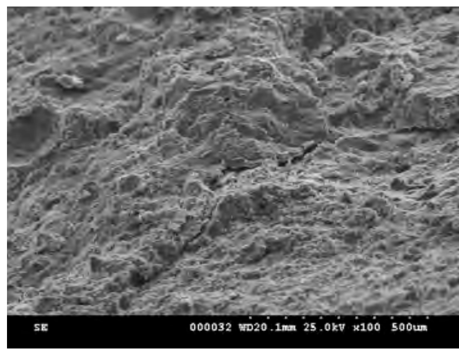
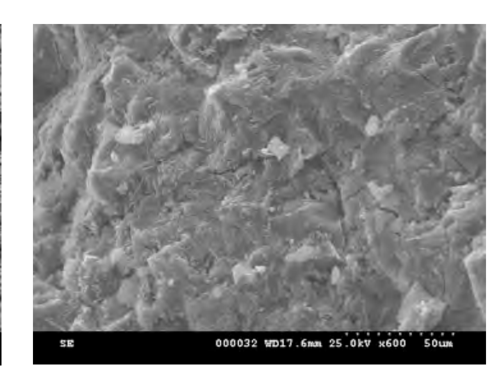


Fig.5. SEM micrographs of geopolymers based on white glass (W_N5) cured the first days at 60°C





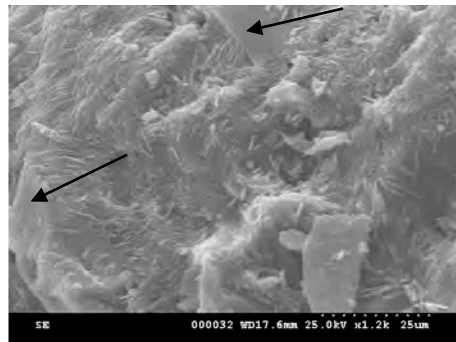


Fig.6. SEM micrographs of geopolymers based on white glass with 25% red mud (WR25_N5) cured the first days at 60°C

4. Conclusions

- Geopolymers can be produced from finely ground soda-lime glasses, with different or mixed colours, using as alkali activator NaOH 5M solution; the substitution of glass powder with 25% red mud powder (resulted by the drying of solid part separated by filtration from red mud slurry), determines a decrease with 20-50% of compressive strength values.
- The alkaline filtrate (RF) separated from the red mud slurry, can be also used a liquid component for the synthesis geopolymers based on fine glass powders; for the geopolymers prepared with RF, the higher compressive strengths values were obtained when glass powder was substituted with the solid part separated from red mud slurry (R). These data suggests the possibility to completely re-use red mud slurry in geopolymers synthesis.
- The hydrolytic stability of this type of geopolymers remains low; therefore, futures studies will focus on finding new additions capable to improve this property.

Acknowledgements

Taha H. Abood Al-Saadi acknowledges the financial support of Iraqi Ministry of Higher Education and Scientific Research (No.29481 in 3/12/2012).

References

[1] Davidovits J.: *Geopolymer - chemistry and applications*. 2nd edition, Institute Geopolymere, Saint-Quentin, 2008
[2] Cyr M., Idir R., Poinot T.: *Properties of inorganic polymer (geopolymer) mortars made of glass cullet*, J. Mater. Sci., 47 (2012) 6, S. 2782-2797

[3] Rachel R., Narayanan N.: *Microstructure, strength, and moisture stability of alkali activated glass powder-based binders*, Cem. Concr. Compos. 45 (2014), S. 46–56.
[4] Badanoiu A., Al Saadi T., Voicu G.: *Synthesis and properties of new materials produced by alkaline activation of glass cullet and red mud*, Int. J. Min. Proc., 135 (2015), S. 1-10
[5] Badanoiu A., Iordache I., Ionescu R., Voicu G., Matei E.: *Effect of composition and curing regime on some properties of geopolymers based on cathode ray tubes glass waste and fly ash*, Romanian Journal of Materials, 45(2015) 1, S. 3 - 13.
[6] Grafe M., Power G., Klauber C.: *Review of bauxite residue alkalinity and associated chemistry*, CSIRO Document DMR-3610, 2009
[7] Lloyd R.R. in: Provis JL, van Deventer JSJ (eds) *Geo-polymers: Structures, Processing, Properties and Industrial Applications*. Woodhead Publishing Ltd, Cambridge, 2009, S. 139

Autors:

PhD student Eng. Taha H. Abood Al-Saadi
Prof. Dr.Eng. Alina BADANOIU alina.badanoiu@upb.ro
Prof. Dr.Eng. Georgeta VOICU
Assoc. Prof. Dr.Eng. Stefania STOLERIU

University POLITEHNICA of Bucharest
1-6 Ghe. Polizu, sect. 1, Bucharest 011061
ROMANIA

Vorozhbiian, R.; Shabanova, H.; Ryshchenko, T.

Alumina Cement on Chemical Industry Wastes

The problem of creating new refractory materials on the base of chemical wastes with preset complex of performance characteristics is currently of topical importance.

It has been established that water treatment sludge of PJSC "Severodonetsk Azot Association" contains calcite as a main component (up to 90 mass %), and that spent K905-D2 and GIAP-36 catalysts carriers contain α- and β-Al_2O_3 compounds, along with NiO and $NiAl_2O_4$, which makes possible their use as calcium and alumina-containing primary components in developing resource and energy saving technologies of aluminous cement, and also determines necessity in researching the structure of ternary CaO-NiO−Al_2O_3 system as a base of aluminous cement [1 – 3].

The structure of ternary CaO-NiO−Al_2O_3 system has been theoretically investigated and experimentally verified for the first time. Thermodynamic analysis of 15 solid phase reactions has been conducted, which has allowed to establish the region with formation of necessary phases of $CaAl_2O_4$ and $NiAl_2O_4$, confirming existence of connodes. It has been determined that ternary CaO – NiO – Al_2O_3 system splits into 7 elementary triangles by six connodes [4]. Also, the main topologic characteristics of CaO – NiO – Al_2O_3 system have been calculated, it has been established that the $NiAl_2O_4$ – $CaAl_2O_4$ – $CaAl_4O_7$ elementary triangle has a slight level of asymmetry, and that the phases present in it have a high degree of existence, which makes possible to consider it as a reasonable choice from the viewpoint of obtaining aluminous cement.

Based on the results of physicomechanical tests of binary aluminous cement compositions synthesized earlier, the composition with mass percent ratio of 50/50 has been chosen [5].

According to the results of XRD investigation of the raw mix based on water treatment sludge and rejected K-905 D2 catalyst carrier with the ratio of 50 / 50 (fig. 1), following diffraction maximums are identified, which belong to $CaCO_3$ ($d \cdot 10^{10}$ = 1.876; 1.913; 1.928; 2.093; 2.294; 2.843; 3.035; 3.856 m), α-Al_2O_3 ($d \cdot 10^{10}$ = 1.741; 2.086; 2.382; 2.551; 3.481 m), NiO ($d \cdot 10^{10}$ = 5.60; 11.3 m) [3, 5].

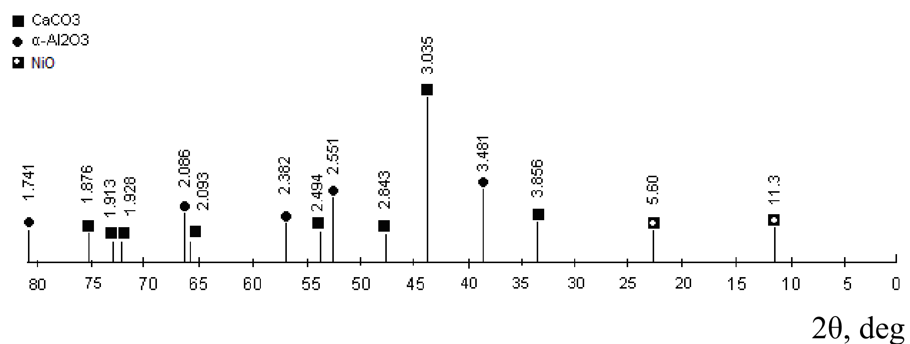


Fig. 1
XRD pattern of raw mix on water treatment sludge and rejected K-905 D2 catalyst carrier with the ratio of 50 / 50

According to the results of differential thermal analysis of raw mix based on water treatment sludge and rejected K-905 D2 catalyst carrier with the ratio of 50 / 50 (fig. 2) it has been established that at the temperature of 80 – 100 °C the hygroscopic water is removed from the slurry; the endothermic effect at 880 – 920 °C corresponds to decarbonization of calcite found in water treatment waste [4].

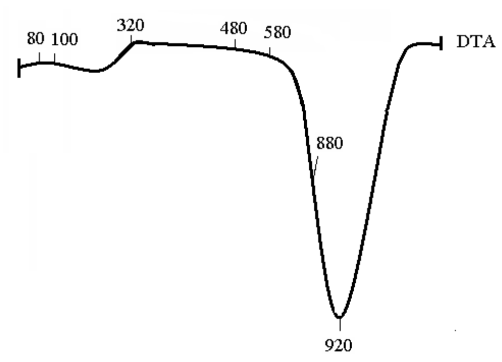


Fig. 2
Results of differential thermal analysis of raw mix based on water treatment sludge and rejected K-905 D2 catalyst carrier with the ratio of 50 / 50

Synthesized composition has been fired in a furnace with silicon carbide heaters under the temperatures of 1420 – 1450 ºC with 3 hour isothermic exposure and subsequent cooling of sample in the furnace.

Phase composition of the alumina cement clinker has been investigated using the physicochemcal analysis method. The following phases have been identified on XRD diagram of the clinker (fig. 3): $CaAl_2O_4$ ($d{\cdot}10^{10}$ = 4.049; 3.715; 2.97; 2.851; 2.534; 2.403 m), $CaAl_4O_7$ ($d{\cdot}10^{10}$ = 3.509; 2.534; 2.438; 2.403; 2.219; 2.021 m), and $NiAl_2O_4$ ($d{\cdot}10^{10}$ = 4.67; 2.851; 2.438; 2.021 m).

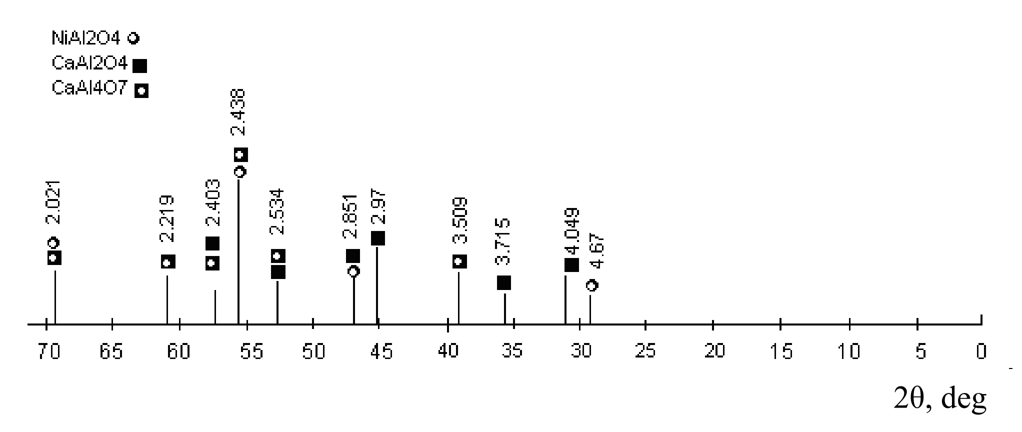
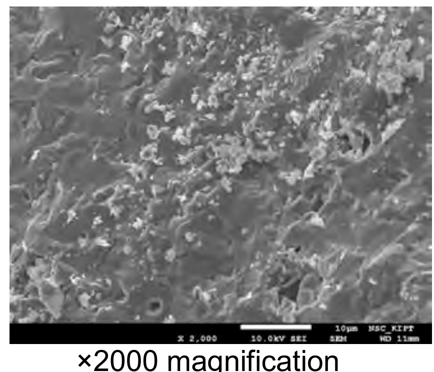


Fig. 3
XRD pattern of aluminf cement clinker obtained from water treatment sludge and rejected K-905 D2 catalyst carrier

Surface cleavages of aluminous clinker samples have been studied using scanning electron microscopy (JSM-840 scanning microscope).
A section with significant amount of pores has been chosen on the surface. As seen on the microphotograph (×2000 magnification), predominant amount of pores are the closed ones as a result of gas inclusions rupturing (fig. 4).

At very large magnification (×23000), fig. 4, remnant crystal faceting close to cubic is identified on disperse particles. A set of exterior form peculiarities mentioned previously allows to classify the disperse particles as crystals of nickel spinel.



×2000 magnification



×23000 magnification

Fig. 4
Microstructure of aluminous cement cleavage

As a result of microscopic study it has been determined that the structure of aluminous cement cleavage is compactly sintered with small round pores of concealed nature with occurrence of inclusions. Pores are located uniformly on the clinker surface. Predominance of brown colors in the structure of clinker is an evidence of completeness of the phase formation reaction.

Investigations of physicomechanical properties of synthesized cement have been conducted. The samples were made of normal consistency paste and have been tested according to the method of small samples. Hardening of samples has been carried out during 3, 7 and 28 days in air, air-humid and water environments. Test results are given in the table 1.

Table 1
Results of physicomechanical test of alumina cement

Initial components (50 / 50 ratio)	W/C	Hardening conditions	Ultimate compression strength, MPa, at the age of		
			3 days	7 days	28 days
Water treatment slurry ÷ Rejected catalyst K905-D2	0.23	On air	54	54	54
		Above water	56	63	74
		In water	49	53	53

As reflected by presented results, the cement belongs to hydraulic binding material with normal water-cement ratio, is a fast-setting (setting time: initial set – 60 min. – 1 hour 30 min.; – final setting – 1 hour 50 min. – 2 hour 30 min.), fast-hardening (ultimate compression strength at the hardening age of 3 days is 49 – 56 MPa) and high-strength (ultimate compression strength at the hardening age of 28 days is 53 – 74 MPa) binding material.

Investigations of the hydration products of the aluminous cements have been conducted with the use of complex of physicochemical analysis methods. Hardening products have been studied with differential-thermal and XRD analysis methods.

Results of differential thermal investigations of hydrated cements are given on the fig. 5. It has been found that distinctive consecutive dehydration of present calcium hydroaluminates with various compositions occurs with the increase of temperature. This is represented by endothermic effect at 140 – 160 °C. Endothermic effect at 280 – 440 °C is related to consecutive character of water removal. Endothermic effect at 380 °C corresponds to the removal of constitution water from $Al(OH)_3$. Exothermic effect at the temperature of 780 – 800 °C corresponds to complete dehydration of hydroaluminates, as well as to recrystallization and strengthening of cement stone structure. At the temperatures above 960 °C, transition to anhydrous $CaAl_2O_4$ takes place with the formation of Al_2O_3 crystals, which comprise the arming frame and increase cement strength.

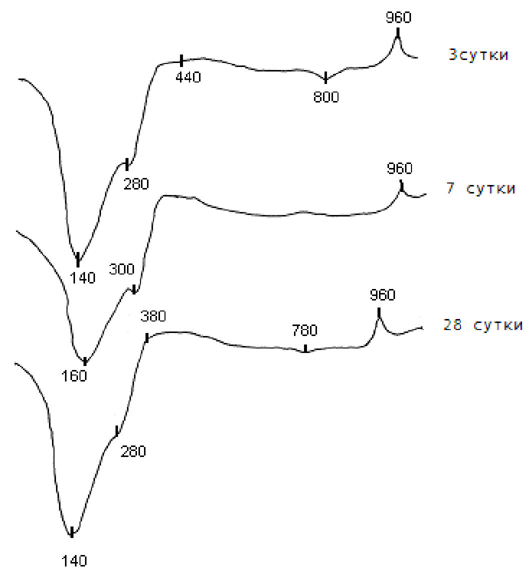


Fig. 5
Differential thermal curves of hydrated aluminous cement

It is important to note that the characteristic consecutive dehydration peak of hydroaluminates with different compositions deepens with the increase of hydration time, while the characteristic dehydration peak of aluminium hydrates with different compositions decreases. This falls into agreement with the hypothesis that hexagonal hydroaluminates of different basicity are formed on the base of aluminium hydroxide. Moreover, the decrease in cement stone strength as a result of cubic hydroaluminates crystallization is not observed, which complies with the data of XRD analysis [5].

Investigation using XRD analysis, fig. 6, shows that the main crystalline phases of hydrated cement are unreacted calcium aluminates $CaAl_2O_4$ ($d\cdot10^{10}$ = 2.4; 2,519; 2.973; 3.719; 4.68 m), $NiAl_2O_4$ ($d\cdot10^{10}$ = 4.68; 2.856; 2.438 m), $CaAl_4O_7$ ($d\cdot10^{10}$ = 2.597; 3.089; 3.509 m), including calcium hydroaluminate and hydrocarbonate with the compositions of $CaAl_2O_4\cdot10H_2O$ ($d\cdot10^{10}$ = 4.446; 7.21; 14.19 m), $(CaO, MgO)\cdot Al_2O_3\cdot CO_3\cdot 11H_2O$ ($d\cdot10^{10}$ = 2.519; 2.856; 3.719; m).

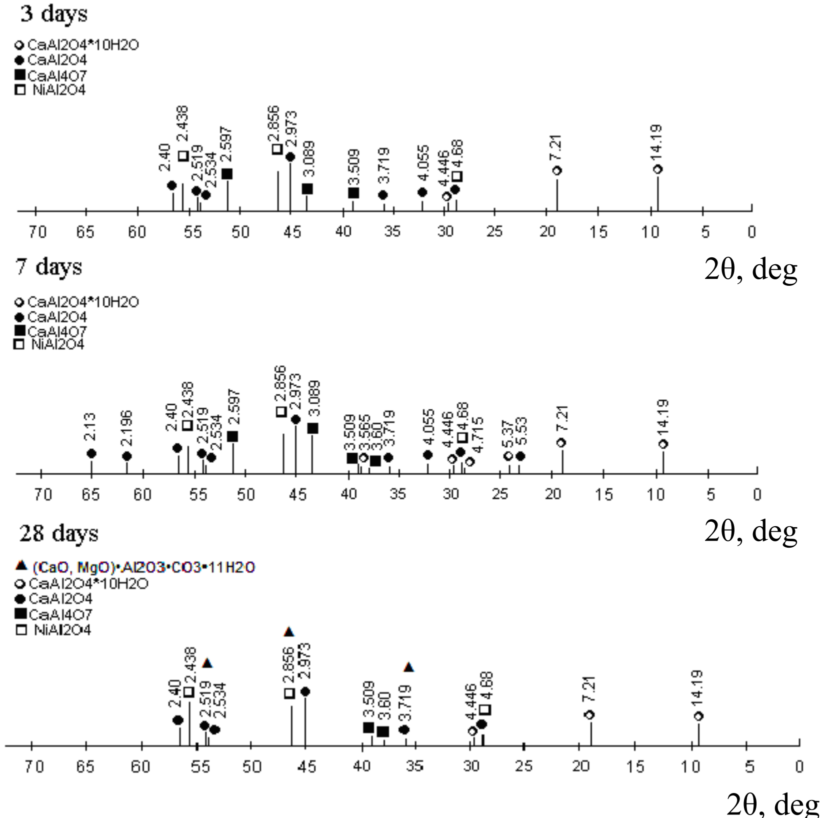


Fig. 6
XRD pattern of hydrated aluminous cement at the age of 3, 7, 28 days

Obtained data comply with the data of differential thermal analysis and shows the absence of cubic calcium hydroaluminates that promote the decrease of strength [5].
It has been determined by microscopic investigations that the cleavage structure of hydrated aluminous cement is mostly presented by uniformly arranged colorless and grayish-brown acicular crystals with hexagonal configuration and weak birefringence, grains have been identified as calcium hydroaluminate with probable composition of $CaAl_2O_4 \cdot 10H_2O$ (up to 35 mass %). Isolated small pores of closed type are visible, they are not interconnected.

A pore in nonisotropic heterophase material has been detected on the microphotograph with (×6000) magnification (fig. 7). Disperse particles having a form close to spherical (diameter of about 10 µm), short prismatic and cubic crystallites (with an edge of 1×2 µm and 1 µm, respectively), as well as numerous smaller microcrystals with unclear outlines, covering the entire inside surface of the pore, contribute to the porous structure.

Fine matrix phase is present on the surface of the sample (fig. 8). Long prismatic crystals and thin acicular crystal up to 7 µm long are identified. Prismatic crystals are intertangled and create twin accretions, providing mechanical interlocking effect. Acicular crystals transfix the fine matrix phase, their sharp part occasionally enters the porous space, providing self-reinforcing and dispersion strengthening effects.

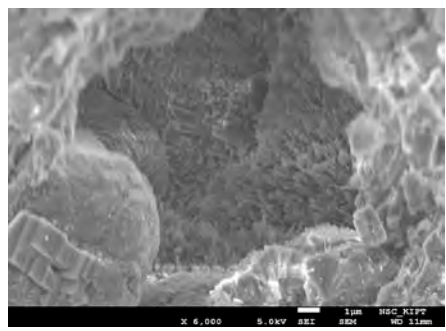


Fig. 7
Microscopic structure of cleavage of the hydrated aluminous cement (×6000 magnification)

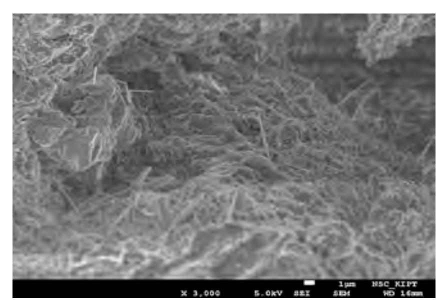


Fig. 8
Microscopic structure of cleavage of the hydrated aluminous cement (×3000 magnification)

Therefore, with the use of the complex of physicochemical analysis methods the hydration products of aluminous cement have been studied. It has been established that the high strength of cement is provided by calcium hydroaluminate ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O$-type), aluminium hydroxide and unreacted calcium aluminate grains present in it, which will promote further increase in strength. This coexistence of phases, both in crystalline and colloid form, provide the high strength of cement stone.
Selection of reasonable granulometric texture of aggregate, taking into consideration the strength, density and uniformity, has been made in order to obtain high-strength refractory concrete with the use of developed aluminous cement. Samples with the dimensions of $(5\times5\times5)\cdot10^{-2}$ m have been made. High-alumina chamotte of PJSC "Kondratievsky Refractory Plant" was used as aggregate. Cement / aggregate ratio of 1/3 has been used.

It has been found that in order to obtain a concrete with high strength, density and uniformity, the mix consisting of three aggregate fractions with the following quantity ratio of grain sizes is required: $(1.25 - 0.63)\cdot10^{-3}$ m – 10 – 35 mass %; $(0.63 - 0.315)\cdot10^{-3}$ m – 15 – 45 mass %; $(0.315 - 0.15)\cdot10^{-3}$ m – 30 – 65 mass %.
Concrete samples in the form of $(5\times5\times5)\cdot10^{-2}$ m cubes have been made in order to measure the concrete strength after and before firing at the temperature of 1500 °C. Developed aluminous cement has been used as a binding material, whereas electromelted corundum and chamotte of PJSC "Ukrainian Research Institute of Refractories named after A.S. Berezhnoy", high-alumina chamotte of PJSC "Kondratievsky Refractory Plant" and scruff flake from the furnace for aluminous cement production have been used as aggregates. Test results are presented in the table 2.

Table 2
Results of thermomechanical tests of concrete samples on the base of developed aluminous cement

Aggregate	Ultimate compression strength, MPa	
	Before firing	After firing
Electromelted corundum	45	80
Chamotte	47	85
High-alumina chamotte	55	123
Scruff flake	27	61

Strengthening effect of concretes after firing at 1500 °C due to sintering has been observed in consequence of conducted investigations. It has been established that concretes obtained on the base of developed aluminous cement have a set of benefits in comparison to existing analogues: fast initial set time, high initial strength, absence of strength losses on 28th day of hardening. Such materials may be used both for large refractory linings of complex configurations, and for manufacturing of single-piece refractories with performance temperature of 1500 – 1600 °C.

References

[1] Vorozhbiian R.; Shabanova G.; Korogodskaya A.; Kostyrkin O: *Establishment of feasibility of using industry wastes in production of aluminous cement*, Collection of research papers of UART (2011) Issue 122, P. 288 – 292. (In Russian)

[2] Vorozhbiian R.; Shabanova G.; Korogodskaya A.: *Revisiting the use of waste treatment wastes in production of aluminous cement*, Herald of the NTU "KhPI" (2011) Issue 27, P. 164 – 173. (In Russian)

[3] Vorozhbiian R.; Shabanova G.; Korogodskaya A.; Logvinkov S.; Ryshchenko T.: *Substantiation of the possibility of use of nickel catalyst waste in production of aluminous cement*, Collection of scientific papers of PJSC “URIR named after A.S. Berezhnoy” (2012) No 112, P. 223 – 229. (In Russian)

[4] Vorozhbiian R.; Shabanova G.; Logvinkov S.; Korogodskaya A.: *Aluminous cements on the base of* $CaO – NiO – Al_2O_3$ *system*, Refractories and technical ceramics (2012) No 11–12, P. 11 – 14.

[5] Vorozhbiian R.; Shabanova G.; Korogodskaya A.; Logvinkov S.; Krasyuk K.: *Comparative characteristics of aluminous cements based on chemical industry wastes*, Collection of scientific papers of PJSC “URIR named after A.S. Berezhnoy” (2013) No 113, P. 86 – 93. (In Ukrainian)

Roman Vorozhbiian roman-vorozhbiyan@yandex.ru
Dr.Sc. Halyna Shabanova
Dr.Tech.Sc. Tatyana Ryshchenko
NTU “KhPI”
Frunze str., 21
Kharkov, Ukraine
61002

Terlyha, V.; Kovalchuk M.; Tershak, B.

Modified buffer and plugging mixes for borehole cementation

Introduction

Ukrainian oil-and-gas deposits are characterized by pronounced lithological heterogeneity and occurrence of massive (from tens to hundreds meters) chemogenic beds in the cross-section. Such beds are presented by the minerals of different rate of solubility: halite (NaCl), sylvite (KCl), sylvinite (the mix of halite and sylvite), carnallite ($KMgCl_3 \cdot 6H_2O$), kainite ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 2{,}75H_2O$), langbejnite ($K_2Mg_2[SO_4]_3$), kieserite ($MgSO_4 \cdot H_2O$), polyhalite ($K_2Ca_2\ Mg[SO_4]_4$), bischofite ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$). This creates preconditions for intensive asymmetric cavern formation, loss of the wall integrity resulting in troubles and accidents during the periods of building (first of all, casing works) and further operation of the borehole. During the last years, 22 incidents of casing deformation up to whole crushing of the casing system in consequence of decrease the inner tube diameter on 20 mm (Fig.1) have been fixed.

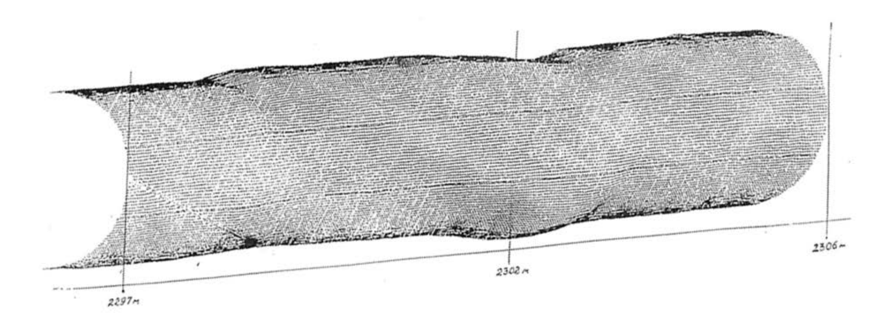


Fig. 1. Deformation behavior of the column-“end” by diameter of 193,7 mm in the well No.27 Cobzivska (interval 2297–2306 m)

Analysis of the geological production information, including the borehole geophysical investigations (GI), has shown that 90 % of all casings damage events have been happened in result of low quality cementation. Improvement of casing reliability is a very urgent problem which requires a timely solution because of rising volume of deep-hole drilling, complication of mining and geological conditions, and engineering-and-technological factors of their building and operation; as well as increasing requirements to protection of mineral resources and environment.

Experimental process

At present-day stage of borehole building, cementation quality has been evaluated by contact density of the cement stone with the boring casing and the geological material using the method of the acoustic cement bond logging (ACBL). The coefficient of cementation quality is determined by:

$$K = \frac{100\sum_{i=1}^{n}\ell_1 + 200\sum_{i=1}^{n}\ell_2 + 300\sum_{i=1}^{n}\ell_3 + 400\sum_{i=1}^{n}\ell_4}{L_ц}$$

where: $L_ц$ - the length of the cemented section, m;

$\ell_1, \ell_2, \ell_3, \ell_4$ - the length of the cemented sections respectively at no contact, at bad contact, at partial contact and at tight contact, m.

Quality criteria are evaluated in the following range: K = 300-400 – good quality; K = 200-300 – satisfactory; K = 100-200 – unsatisfactory.
It should be mentioned that in all investigated boreholes the coefficient of cementation quality did not exceed 200. Precondition of casing integrity damage is existence of the large diameter moving core of plastic rock, so named “core of fluidity” in the cavern. If such a cavern of irregular shape is not filled with qualitative plugging material, the casing integrity will be broken. The most intensive cavitation processes are observed across bischofite, carnallite and kieserite, where asymmetrical caverns are occured in such sizes which sometimes cannot be determined by existing methods of investigation (fig. 2).

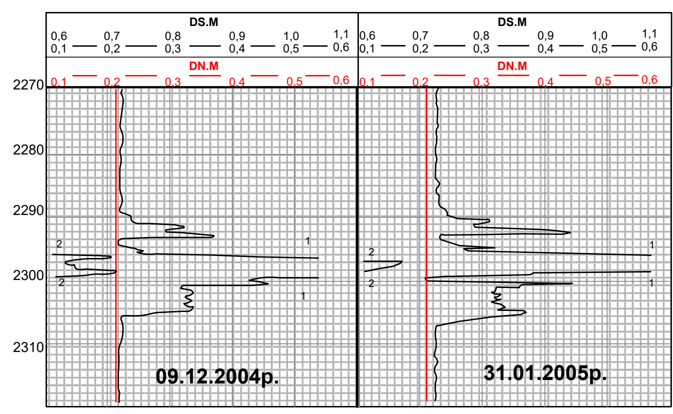


Fig. 2. Dynamics of the borehole No.27 Cobzivska according to GI

In accordance with [1] the main factors that have an influence on the technological process borehole casing are the following:

- inappropriate plugging system composition (cement and buffer mixes) to mining and geological conditions;
- lack of correspondence of plugging system formulation to engineering-and-technological specifity casing cementation process;
- non-conformity of hydraulic program to distinctive features of cementation;
- realization of the proposed technological solutions during the cementation process is impossible;
- deregulating of cement hardening waiting mode (CHWM).

The research has been carried out using the standard devices and methods that comply with the requirements stated for testing the cement and technological systems in borehole building. In the work main plugging cement PCT-I-100 and 1-G-CC-1, plugging dry mix of the company “Shlumberger” and crents: high basic $C_2F\ CaSO_4$ and low basic $3(CF)\ CaSO_4$ calcium sulphoferrite, synthesized at Podolskyj cement pilot plant. The properties of plugging mortars and the cement stone were determined in accordance with DSTU B V.2.7-88-99 “Plugging cements. Technical specifications” and DSTU B V.2.7-86-99 “Plugging cements. Methods of testing”. Thermo baric conditions of autoclaving were the following: temperature 75°C, pressure 30,0 MPa). The structure of cement stone was studied by the method of electronic microscopy and the method of mercury pore meter. The studies of the dynamics of strength

characteristics of cement stone in thermos baric conditions were implemented using ultrasonic cement analyzer (UCA) from the company OFI Testing Equipment Inc. (№120-50).

Results and discussion

Taking into account plugging material application peculiarities, such as deepness, complex borehole spatial architecture, abnormal thermo baric conditions, existence of active corrosive environment, in particular chemogenic beds and rocks predisposed to plastic deformations, the authors have learnt the possibility to change the traditional materials for plugging systems of new generation. Current world trends have been directed at composite cements characterized by slow hardening at initial terms and increased durability at further periods, especially in corrosion-active medium. Hydration processes of such cements occur with lower heat release that is especially important for generating isolation screens opposite chemogenic beds.
Hardening of compositional cements occurs in result of clinker component hydration and the reactions of chemical interaction of the hydrated new formations with the active components. Such processes are more complex in comparison with ones occurred during the traditional cement hardening because of several components with different hydraulic activity. According to the study [2], during the period of compositional cement generation, the cement stone in its development has passed through several structural states, and the hydration processes can be divided tentatively on periods that are characterized by different kinetics and reflect changes in the received cement stone. First of all, on the initial stage of cement hydration, the coagulation structure has been generated in the system due to new formations. Further the coagulation structure have been destroyed in result of intensive cement hydration, increase of the number of hydrated new formations in the volume of the hardening system; and formation of the new transitional coagulation-crystallization structure. The third stage is characterized by degree of completeness of structure formation what is connected with the crystallization skeleton formation of the cement stone. That is why compositional cement hydration can be considered as integrity of the processes which have been carried out when the cement components interact with hydraulic and puzzolanic additives in the presence of water.
The processes of structure formation of compositional systems can be oriented by using of up-to-date modificators, particularly such as crents which can make it possible to implement oriented formation of the reinforcement crystals providing peculiar synthesis of cement stone during the process of hardening and creating the preconditions for self-curing of damaged structure. The most perspective additives are microsilica – amorphous condensed microsilica, sol shaped like microscopic balls (microspheres) of 0,1-0,3 mcm in size. Such a shape of the particles ensures reinforcement effect during the movement and promotes homogenization of the mix. In the same time SiO_2 create the conditions for transformation of the non-stable calcium hydroxide into crystalline low basic calcium hydrosilicate. As a result of the above mentioned, the density of the generated structure of the material increase providing significant increase (20 – 85%) of its strength and corrosion resistance. The character of pore structure formation and strength gaining kinetics is explained by reinforcement and self-reinforcement of the cement stone by low basic calcium hydrosilicate. Highly dispersed submicroscopic particles of Microsilica serves as nucleation and crystallization centers on which precipitation of the hydration products occurs.

The authors of the research have ascertained that addition (in the capacity of crents) of clinker minerals, such as calcium sulphoferrite, to the basic cement leads to improvement of cement stone properties (table 1, 2). At that, low basic and high basic calcium sulphoferrite additives in thermo baric conditions have shown different behavior. Fragility coefficient of the cement stone with 3% of high basic calcium sulphoferrite after 1 and 7 days of hardening was by 6,9% and 28,1% lower, and with the additive of 3% low basic one – by 1% and 23,5% lower respectively than the cement stone of 1-G-CC-1 cement. After 7 days, fragility of the plain plugging cement was getting up sharply, that can be explained by considerable deceleration of its bending tensile strength increment and retention of its compressive strength increment. At that time total porosity was decreasing at more intensive increase of partial micro- and gel pores up to 94-97%.

Tab. 1:
Influence of high basic calcium sulphoferrite $2CaO\ Fe_2O_3\ CaSO_4$ on the cement stone properties

Item	Binder composition, %							
	1-G-CC-1		1-G-CC-1+1% C_2F $CaSO_4$		1-G-CC-1+ 3% C_2F $CaSO_4$		1-G-CC-1+5% C_2F $CaSO_4$	
Formation time, days	1	7	1	7	1	7	1	7
Ultimate bending strength, MPa	7,5	7,8	8,2	8,8	8,7	9,2	7,7	7,4
Ultimate compressive strength, MPa	22,1	29,9	22,8	25,5	24,0	27,5	26,3	24,3
Fragility coefficient	2,94	3,83	2,78	2,89	2,75	2,99	3,41	3,28
Total porosity, %	27,73	26,52	28,13	23,78	28,42	24,72	30,30	29,80
Pore distribution by radius, %								
0,47-0,30 µm	–	–	1,05	–	2,81	–	8,26	5,35
0,29-0,15 µm	11,18	7,52	0,4	–	1,62	–	7,4	5,82
0,14-0,10 µm	1,27	1,46	0,5	–	0,19	1,19	9,4	6,32
0,10-0,074 µm	1,21	1,29	3,2	2,72	1,00	0,94	7,3	5,9
Less 0,074 µm	86.34	89,73	94,85	97,28	94,38	94,92	67,65	81,98

Increase of calcium sulphoferrite additive up to 5% results in deterioration of cement stone pore structure, especially when the additive is high basic calcium sulphoferrite. This is caused by too strong tension at $C_3F \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$ crystallization. Strength gain kinetics of such specimen coincides with their total porosity and the results of cement stone porometry. Higher strength of cement stone has been observed for the samples with 1% and 3% of calcium sulphoferrite after 24 hours in comparison with check sample. In the same time the additive of 5% high basic calcium sulphoferrite results in some drop of strength but there was no evidence of such process if low basic calcium sulphoferrite was added.

The character of formation of composite material crystallization structure modified by crents differs slightly from that of Portland cement and begins when the size of solid phase nucleui, that arise on the coagulation stage of hardening, exceeds the critical one and depends directly on the chemical nature of the phases of the hardening system, the rate of supersaturation of solutions by hydration newformations, and

surface tension coefficient on the interphase boundary. Rate of crystallization structure formation is regulated by diffusion coefficient of colloidal particles from supersaturated solutions of hydration newformations.

Tab. 2:
Influence of low basic calcium sulphoferrite $2CaOFe_2O_3CaSO_4$ on the cement stone properties

Item	Binder composition, %							
	1-G-CC-1		1-G-CC-1+1% 3(CF) $CaSO_4$		1-G-CC-1+ 3% 3(CF)$CaSO_4$		1-G-CC-1+5% 3(CF) $CaSO_4$	
Hydration term, days	1	7	1	7	1	7	1	7
Ultimate bending strength, MPa	7,5	7,8	7,6	8,4	8,0	8,6	8,4	8,7
Ultimate compressive strength, MPa	22,1	29,9	22,7	25,8	23,3	26,7	24,9	27,3
Fragility coefficient	2,94	3,83	2,98	3,07	2,91	3,10	2,96	3,13
Total porosity, %	27,73	26,52	27,91	22,14	28,12	24,58	28,25	24,92
Pore distribution by radius, %								
0,47-0,30 µm	–	–	–	–	2,73	–	4,31	–
0,29-0,15 µm	11,18	7,52	2,36	–	2,58	–	5,32	2,85
0,14-0,10 µm	1,27	1,46	0,39	–	0,14	1,74	2,74	3,21
0,10-0,074 µm	1,21	1,29	0,71	2,81	0,36	1,91	1,45	2,48
Less 0,074 µm	86,34	89,73	96,54	97,19	94,19	96,35	86,19	89,14

The character of formation of composite material crystallization structure modified by crents differs slightly from that of Portland cement and begins when the size of solid phase nucleui, that arise on the coagulation stage of hardening, exceeds the critical one and depends directly on the chemical nature of the phases of the hardening system, the rate of supersaturation of solutions by hydration newformations, and surface tension coefficient on the interphase boundary. Rate of crystallization structure formation is regulated by diffusion coefficient of colloidal particles from supersaturated solutions of hydration newformations.

As the crystals of composite minerals differ in shapes and sizes of unit cells, then during the period of their growth the linear defects of structure are developed intensively, namely misfit dislocations and point defects-vacancies. The crystals are located perpendicularly to the matrix surface in the direction to the nearest hydrated particles of the binder and serve as centers of nucleation and crystallization on which further sedimentation of hydration products is occurred (Fig. 3).

It has been established that composite plugging mortars are characterized by more uniform distribution of hydrates in the gel mass of hydrosilicates, better ordering of contact coalescence zones and increasing number of adnate fibers in hydrosilicate blocks. The abovementioned ensure denser structure of the stone and closure of more active centers of hydrate surface in contact interactions in comparison with the check samples what results in increased bending strength and improved deformation

properties of the composite material cement stone. At that, dense packing structure of the stone is provided by growth and further stable existence of calcium hydrosilicates as well as hexagonal AFm-phases and calcium hydroxide that colmatate micropores. So, optimal combination of polymineral components of different genesis ensures in thermo baric conditions oriented synthesis of the cement stone with improved operating properties.

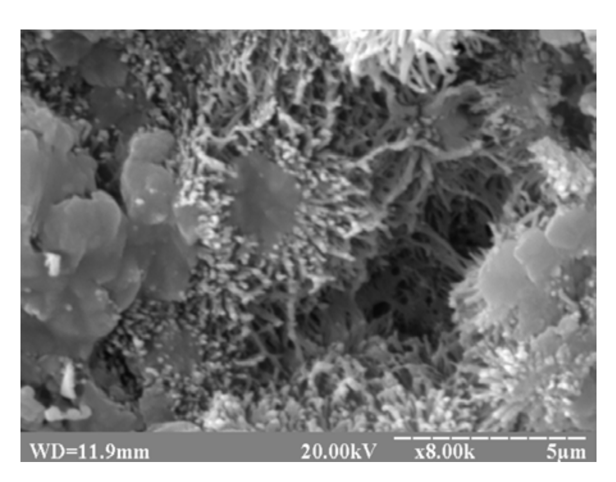


Fig. 3. Structure of the cement stone modified by crents

Conducted investigations have allowed the authors to develop a wide range of composite plugging mixtures. It is known that qualitative borehole cementation is possible only by ensuring effective extrusion and drilling mud change for the plugging mortar in the annular space. Investigations of the phase composition and the structure of the samples of cement stone from the boreholes No.55 Jaroshivska, No.52 Rosilnianska, No.122 Lelyakivska and No.4 Lysovytska definitely evidenced presence of infused drilling fluid in the last of above-listed (table 3).

Tab. 3:
Comparative composition of materials

Borehole /type of sample	Material composition										
	CaO	BaO	SiO_2	SO_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	TiO_2	K_2O	P_2O_5	Other
55- Jaroshivska	30,05	30,70	14,95	15,40	3,04	3,35	0,43	0.19	0,21	0,18	1,50
52- Rosilnianska	32,27	28,10	14,36	15.93	2,94	3,12	0,33	0.17	0,19	0,18	2,41
122- Lelyakivska	31,32	28,80	14,20	16,50	3,01	3,10	0,30	0,21	0,19	0,17	2,20
4- Lysovytska	44,60	16,80	16,21	13,20	3,12	3,74	0,42	0,32	0,19	0,16	1,23
Check sample ПЦТ I-100	64,90	-	20,75	2,97	3,63	5,14	0,68	0,38	0,22	0,26	1,06
Barytic weighting agent	0,17	56,90	4,04	35,80	0,69	0,86	0,31	-	-	0,17	1,08

In comparison with the check sample (1-G-CC-1), the cement stone from the borehole No.55 Jaroshivska and No.52 Rosilnianska contains less CaO (only 30,05 % and 32,27 % respectively versus 64,9 %), SiO_2 (only 14,95 % and 14,36 % versus 20,75 %) and Al_2O_3 (only 3,35 % and 3,12 % versus 5,14 %). In the same time it

should be mentioned the availability of BaO (30,7 % and 28,1 %) and increasing content of SO_3 from 2,97 % up to 15,4 % and 15,93 %, that evidence the availability of sufficient quantity of the barytic weighting agent in the stone. The samples of the cement stone from the boreholes No. 4 Lysovytska and No.122 Lelyakivska contains less CaO (only 44,6 % and 31,32 versus 64,9 %), SiO_2 (only 16,21 % and 14,2 % versus 20,75 %) and Al_2O_3 (only 3,74 % and 3,1 % versus 5,14 %). Simultaneously the concentration of BaO (16,8 % and 28,8 %) and SO_3 (13,2 % and 14,2 %) increased what evidences the availability from 40 % up to 60 % of drilling fluid in the cement stone.

The cement stone generated in such conditions cannot ensure the required operation level of reliability of the borehole casing as engineering construction. The result of testing of the mortar containing 50% of plugging cement and 50% of drilling fluid in thermobaric conditions using the ultrasonic analyzer of the cement (UCA) confirmed the unsatisfactory quality of the structure formation. Increment of strength begins four hours later and the strength after 24 hours makes only 5 MPa instead of 22 MPa (figure 4). Such kind of cement stone does not meet requirements to modern plugging materials and cannot ensure the borehole casing reliability.

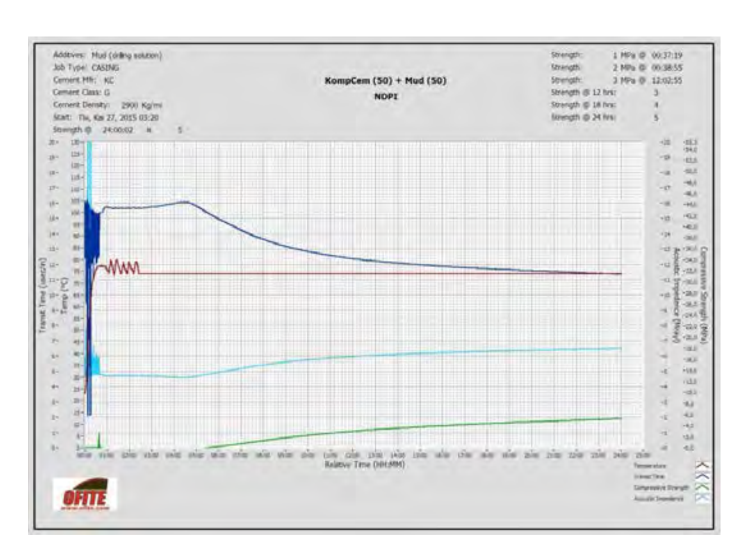


Fig. 4. Dynamics of structure formation of the mortar that contain 50% of cement and 50% of drilling fluid.

Well-known buffer liquids are characterized by low effectiveness, so the structured buffer system SBS, that satisfies the concept of “technological tandem”, was designed. In the density range from 1457 kg/m3 to 1790 kg/m3, SBS shows zero dehydration, weak filtration properties good pumpability (spreadability not less than 195 mm), desired rheological properties and complies with the requirement to borehole casing reliability.

Modified compositional plugging systems have been launched commercially by Ltd. “Ferozit” (Lviv, Ukraine) on its dry building mix plant in accordance with technological requirements [4]. Totally, during 2010 – 2015, more than 12 thousand tons of dry plugging systems and 900 tons of structured buffer systems have been produced for oil-and-gas production enterprises of Ukraine; at that. 132 boreholes have been cemented and successfully putting into operation by application of these materials.

Conclusions.

Traditional plugging materials do not meet the up-to-date requirements to qualitative oil-and-gas borehole building as well as environmental protection and conservation of mineral resources. Cement stone generated in such conditions does not conform to desired level of borehole casing reliability, as engineering building.
Modified multicomponent plugging systems can be considered as an advanced trend directed on improving of oil-and-gas borehole casing reliability. The research has shown the effectiveness of application of compositional plugging systems during borehole cementation at oil-and-gas fields in Ukraine. Results of the investigations concerning development and application of modified multicomponent compositional systems are useful for oil-and-gas branch specialists and plugging material manufacturers.

References

[1] Bulatov A.I., Proselkov Yu. M., Shamanov S.A., Technika i technologiya bureniya neftianyh i gazovyh skvagin. // M.: OOO "Nedra-Biznescentr". – 2003. – 1007 c.

[2] Sanytskyy M.A., Sobol Kh. S., Markiv T.Ye. Modyfikovani kompozyziyni cement. // NU "Lvivs'ka polytechnica". – 2010. – 130 p.

[3] Tershak B.A., Sobol Kh.S., Kovalchuk M.B. Struktura tamponagnyh cementiv modyfikovanyh crentamy // NAN Ukrainy. – Fizyko-mechanichnyi instytut im. G.V. Karpenka. – Mechanika i fizyka ruinuvannia budivel'nyh materialiv ta konstrukciy. – Zbirnyk naukovyh prac'. – Vypusk №10. – Lviv. – „Kameniar", 2014. – pp. 551-561.

[4] TU U 26.6-3251045-001:2011 Dry oil-well mixes

Authors:

Assystent, PhD Terlyha Volodymyr
Lviv Politechnic National University,
Institute of Civil and Environmental
Engineering, S.Bandera str.12.,
Lviv, 79013, Ukraine
vterlyha@gmail.com

Mgr. Sc., Kovalchuk Maryana
Ivano-Frankivsk National technical
university of oil and gas,
Karpatska Street 15, Ivano-Frankivsk,
76019, Ukraine
maryana-tershak@rambler.ru

Dr.-Ing. Bogdan Tershak
PJSC "Ukrnafta", Kyiv,
Nesterovskyi lane, 3-5
bogdan.tershak@mail.ru

Saydullayev A.B., Khodjayev N.B.

ECOLOGICAL AND ECONOMIC ASPECTS OF USE OF WASTE OF THE INDUSTRY IN PRODUCTION OF THE UNBURNING ALKALINE BINDERS

One of the main priority directions of market economic reforms in Uzbekistan is expansion of production of the export-oriented and quality import-substituting production capable successfully to compete with foreign analogs in the world market.

Pertinently to note that increase of efficiency and quality of construction mainly depends on the cost of construction materials, which makes about 55-65% of the general costs of capital construction and their qualities.

Cement concrete is the most widely used construction material. Now more than 2 billion ton of cement and about 3-4 billion cubic meters of concrete are annually made. It should be noted that the average price of 1 kg of cement in the world averages 40-60 cents while synthetic polymeric materials are 10-30 times more expensive.

At the same time, production of a Portland cement is connected with high consumption of natural mineral raw material and energy resources and is followed by high volumes of emissions in environment, only carbon dioxide the world cement industry throws out in environment more than 7% of the total amount of its emissions by all branches /1/.

The purpose of researches is development and research resource-and energy saving knitting with use of local raw material resources, will reduce environmental pollution, as a result to reduce the price of construction cost.

About 70% of expenses in the industry are the share of raw materials, materials, fuel and energy. At the same time 10-99% of initial raw materials, turn into the waste dumped in the atmosphere and reservoirs polluting the earth. In the coal industry, for example, about 1,3 billion ton are annually formed. Overburden and mine breeds and about 80 million ton. Coal preparation waste. Annually the exit of slags of ferrous metallurgy makes about 80 million ton, color 2,5, it is evil also slags of thermal power plant of 60-70 million ton, wood waste about 40 million cubic meters /2/.

Table 1. Existence of waste and raw materials in the region of Central Asia for production of construction materials

№	Name of waste / materials and location	Stocks in the dumps or volume, thousand tons	Annual growth, thousand tons
1	The domain granulated slag (Karaganda, Kazakhstan)	11500	2150
2	The granulated elektrotermal phosphoric slag (Shymkent, Jambyl, Kazakhstan)	16240	4080
3	Dump elektroterm phosphoric slag (Bekabad, Uzbekistan)	1800	110,6
4	Dump copper-smelting slag (Almalyk, Uzbekistan)	-	8,4
5	Slags of nonferrous metallurgy (Kazakhstan)	37400	1000
6	Slags steel-smelting, ferroalloy production, production of monochromate of sodium and sulphurous sodium (Kazakhstan)	15740	851
7	Ashes ablation (Uzbekistan)	3907	1430
8	Ashes slag mix (Angren, Fergana, Uzbekistan)	951	110
9	Ashes and slags of thermal power plant (Kazastan)	160300	12200
10	Liquid glass (Uzbekistan, Kazakhstan, Tajikistan)	-	3,6[3)]
11	Soda-sulfate mixture (Chirchik, Uzbekistan)	150	23
12	The caustic soda (Kungrad, Uzbekistan)	-	220
13	Agloporit (Uzbekistan, Kazakhstan), m^3	-	233

From branches consumers of industrial wastes of the most capacious the industry of construction materials is.

It is established that use of industrial wastes allows covering to 40% of need of construction for raw material resources.

Application of industrial wastes allows to lower by 10-30% costs of production of construction materials in comparison with production them from natural raw materials, the economy of capital investments reaches 35-50% /2/.

Experience of application of waste of the industry:

a) The binder materials based on slags and ashes:

- The sulfate-slag cements;
- The lime-slag and lime and lime-ash cements;
- The alkaline slag binders;

b) Fillers from the slag-ash of waste:

- Slag pumice stone;
- The ash gravel;
- The keramzit on clay ash;

c) Melted and artificial stone materials based on slags and ashes:
- The slag cotton wool;
- The slagsitalls;
d) Ashes and slags in road-building and insulating materials;
e) Materials based on slimes of metallurgical productions;
e) Application of burned rocks, waste coal, mining and washing ores.
g) Application of electrothermalslag production of phosphorus:
- The phosphoric slags;
h) Based materials containing gypsum and ferruginous wastes:
- The phosphogypsum.

The unburning alkaline binders, consisting generally of waste of productions and local raw materials, treat resource-and energy saving materials. Such knitting possess a number of advantages before traditional cements owing to low costs of heat and the electric power of their production, high physic mechanical rates, etc.

By production of unburning alkaline binders waste of ferrous and nonferrous metallurgy, ashes and power slags, plaster waste of chemical industry, coal preparation waste, burned and overburden breeds, waste of a stone both other waste, and by-products can be used /3/.

Importance use of waste consists in the following:

• solution of a problem of environmental protection;

• reduction of emissions in the atmosphere and to the soil;

• use as input product for creation of other construction materials;

• preservation of volumes of natural material because of interchangeability its waste;

• decrease in volumes of capital investments when using waste;

• reduction of the considerable transportation and other costs connected with removal and storage of production wastes;

• economy of energy consumption at creation of construction materials on the basis of waste.

Many types of industrial wastes on the chemical mineralogical are close to structure to natural raw materials, and in chemical activity surpass them that will allow to receive construction materials and products with the improved construction and operational properties.

Use of domain slag by production of a slag Portland cement allows to lower almost twice costs of a unit of production, and to reduce prime cost by 25-30% /9/.

A promising area is the use of slag and ashes for sulphate slag, lime, slag, unburning alkaline binders and building materials on their basis. Unburning alkaline binders have a wide range of strength, which is important for creating a thermally insulating material.

Technical and economic efficiency unburning alkaline binders is as follows:

• The ability to use the waste industry and the chemical industry, agriculture;

• Creation of energy-saving technologies in order to save a considerable amount of fuel and energy;

• Ability to use substandard organic fillers from agricultural waste (cotton and kenaf stalks, rice shucks);

• Replacing the traditional binder - cement on cheaper astringent - unburning alkaline binders. In addition, when using alkaline binder reduces the negative impact of substances emitted by organics, the process of hydration of the binder.

Learning astringency alyunit containing and alumina-containing rocks of alkali to develop unburning alkaline binders provides an opportunity to learn how effective the use of these materials in the preparation of binders.

When dissolving ground aluminosilicate component in alkaline solutions a chemical reaction promoting hydration substances. By soluble binder, realize the highest possible concentration of a substance in a solution equilibrium with the corresponding metastable solid phase under certain conditions. When hydration changes the chemical and mineralogical composition of the products and artificial stone is formed with a new chemical and mineralogical composition. This process depends on the hydraulic activity of substances /6/.

To study the binding properties of the rocks used for the development of unburning alkaline binders been studied hydraulic Activity finely milled rock - alunite and diabase under the influence of soda and sodium disilicate. Samples hardened on natural conditions and subjected to the heat and humidity treatment.

These samples are not formed in the artificial stone in the presence of soda and in natural conditions and after humidity treatment. After curing, they showed no strength characteristics and is soluble in water without mechanical effects in a few seconds. The samples were hydrated in the sodium disilicate and hardening naturally insoluble in water, even with mechanical impact. But their strength in the early stages is very low (table 2).

Table 2. Strength of binders based on alunite and diabase

№	Type of rock	Type of alkaline component	Conditions of hardening	Compressive strength (MPa)
1.	Alunite	Sodium	natural conditions	0
2.	Diabase	Sodium	natural conditions	0
3.	Alunite	sodium disilicate	humidity treatment	8
4.	Diabase	sodium disilicate	humidity treatment	13
5.	Alunite	Sodium	humidity treatment	0
6.	Diabase	Sodium	humidity treatment	0
7.	Alunite	sodium disilicate	natural conditions	5
8.	Diabase	sodium disilicate	natural conditions	9

When sodium disilicate solution composition in a ratio of 1:1 (elektrotermal phosphoric slag : alunite) activity cement stone decreased by 62% of the strength of pure elektrotermal phosphoric slag hydrated with sodium disilicate, the water demand is reduced by 5% and the strength is 39.5 MPa (table 3). Use diabase in the same ratio with elektrotermal phosphoric slag dissolving sodium disilicate showed strength 70 MPa, which is 67% of the strength of pure elektrotermal phosphoric slag hydrated sodium disilicate (104 MPa).

When using soda binder containing 50% alunite, showed a 28% strength is the strength of pure elektrotermal phosphoric slag with hydrated soda ash, and the strength of the binder containing 50% diabase is 50% of the strength of pure elektrotermal phosphoric slag with hydrated soda ash and was 44 MPa (table 3) .

When this amount alunite for unburning alkaline binders on soda is in the aisles of 10% to 35%, and sodium disilicate are in the aisles to 45%.

One of the main criteria for choosing the direction of industrial waste utilization is achieved economic effect. In the production of building materials economic benefit of recycling 1 ton of solid waste is recommended to determine the difference of the total listed unit cost of manufacturing building materials from traditional raw materials and production costs of similar materials from the waste with regard to their storage in heaps, dumps and transportation development to the processing site.

Table 3. Durability unburning alkaline binders based diabase and alunite (after humidity treatment)

№	Type alkaline component	Diabase		Alunite	
		number of, %	compressive strength (MPa)	number of, %	compressive strength (MPa)
1	Sodium disilicate	0	104	0	104
2		20	97	20	77
3		30	93	30	66
4		40	78	40	52
5		50	70	50	40
6	Sodium	0	88	0	88
7		20	73	20	65
8		30	64	30	50
9		40	50	40	38
10		50	44	50	25

The most complete account the economic effect of utilization is achieved taking into account the additional effect of reducing damage to the biosphere. It is created by the fact that there is no need for space for the storage of waste, as well as due to the reduction of emissions in air and water.

Effectiveness is determined by their high construction and technical, operational benefits, low cost, energy and material consumption. Low energy consumption unburning alkaline binders is that for their production, are generally used and waste byproducts of industry and agriculture, which do not require energy consumption to manufacture, precluding the development of fields, materials preparation, crushing, calcining, and other manufacturing operations.

The energy intensity of production unburning alkaline binders compared with those of blast-furnace cement brand 300-400 now stands at 110-120 kg of fuel and 110-120 kW • hour of electricity. The cost price of grade 400 unburning alkaline binders

below 23%, the specific fuel consumption - by 60% than the same brand of slag Portland cement.

The energy consumption for production unburning alkaline binders determined energy consumption for the production of the alkaline component, as well as drying and grinding of the slag and 40-65 kg of fuel, 41-56 kW • hour electricity (Table 4).

The use of ready-insulation products in the traditional raw materials and heat-insulating arbolit proposed by unburning alkaline binders return mastic insulation can reduce labor costs 35-75%, reduces construction time, increases productivity in 1,3-5 times, improves quality of work and reduce the cost of insulation 15-20%.

The use of lightweight concrete based on unburning alkaline binders showed high technical and economic efficiency of these materials obtained by the low cost and high reactivity of the binder with respect to the aggregate, allowing the use of low strength and sub-standard aggregates, although the use of such fillers to conventional binders limited.

Table 4.Tehniko economic indicators 1 ton of different binders

Type of binders	Brand strength	Average strength of the binder, MPa	Consumption of fuel for production		Cost of binders, $
			kg	%	
Portland cement	300-600	40,9	280-345	100	55-150
Slag portland cement	300-500	35,0	140-194	58-67	40-100
Alyunit cement	300-600	-	180-200	60-65	-
Alumino silicate sulfate cement	300-800	-	200-250	60-75	-
The unburning alkaline binders	300-1500	60.0	40-65	14-27	30-80

Note: 1) are approximate.

Energy benefits:

• When used as aluminosilicate component of finished (granulated slag) energy and thermal energy is used only for drying and grinding of the slag, the production of alkaline component

• Reduce initial costs in the construction of enterprises for the production of unburning alkaline binders, the production cost is low.

• For the production of 1 ton unburning alkaline binders compared with Portland cement consumption of fuel is reduced by 110-160 kg, power consumption 80 kW ton.

• Due to the significant reduction in the duration of heat and humidity treatment or exceptions can reduce the consumption of fuel per 1 ton of knitting an average of 60-120 kg.

Factors of economic efficiency:

• Low cost:

- Raw materials;
- The complexity and power consumption of the process;

• Low investment in the production base;

• Technical and technological advantages outlined above.

Thus, the use unburning alkaline binders and concrete based on their demonstrated their adaptability, relatively high strength properties and the technical and economic efficiency. Developing of various waste products indicates the possibility of the widespread introduction of such materials in the construction industry.

References

1. "The cement industry and the market." Proceedings of the IX International Central - Asian Conference. Tashkent, 2009.
2. Tulyaganov A.A. Basics unburning alkaline binders and concrete. Textbook. Ed. 3rd, revised and add. Tashkent, TIAC, 2013. - 270C.
3. Selected Works. V.D. Glukhovskiy. Kiev Budivelnik, 1992.208 c.
4. Taylor H. Chemicals cement / Per. from English. - M .: Mir, 1996. - 560 p.
5. Pashchenko A.A., Serbin V.P., Starchevsky E.A. Cementing materials. Kiev, high school, 1985, 440c.
6. Budnikov P.P., Gorshkov V.G., Khmelevskaya T.A. Evaluation astringency toxins in their chemical and mineralogical composition. Building materials, 1960.
7. www.stroymat.ru.
8. www.stroyportal.ru.
9. www.stroyslovar.com.

Sultanov, A.A.; Azimov, A.; Nurmatov, G.Yo.; Otamurodov, B.B.

Alkalineactivated oil-well cements and solutions on the bate of local active mineral substances and wastes of production

It was proved that the main oil well- technical properties of the developed alkalineactivated oil-well cements can be regulated by introducing admixtures increasing density and hardening accelerating admixtures from the local raw materials and wastes of production. As a result oil-well cements and solutions corresponding the requirements of state standard GOST 1581-96 “Oil-well cement portlandcemented» were obtained.

In Uzbekistan oil and gas production that causes development in every new types of the grouting cements and solutions on their basis, which are especially applied when, plugging deep hot wells constantly increases. Now for production of grouting solution traditional portlandcement and a slagportlandcement which production is high-power-intensive and high-material-intensive are generally used.

Main objective of resource-saving – economy and rational use of material and energy resources. The most important direction of resource saving in the industry of construction materials is a wide use of secondary mineral resources, which waste of productions and local raw materials.

It is possible to carry the alkaline active cements, which found wide applications in construction thanks to high physic mechanical properties and durability [1, 2, 4] to such resource-saving materials.

The purpose of this work is – development of alkaline grouting cements and solutions, for wells with the low, normal, moderated and increased temperature.

As raw materials for carrying out researches it was used active local rock – tuffit the Navoi field and the electro thermophosphoric slag of Dzhambulsk phosphoric combine (Kazakhstan) containing masses, %: SiO_2 - 41,24, Al_2O_3 - 2.72, Fe_2O_3 - 0.45, CaO-44.87, MgO-5.00, SO_3-0.83 with modules of basicity 1,13 and activities 0,07. For the purpose of establishment of hydraulic activity of a tuffit samples of 40x40x160 mm in size were made of the test of normal density knitting, consisting of 80% burned at 800^0C tuffit, 20% of extinguished lime and from above 3% of two-water plaster. Samples were steamed in the steaming camera at a temperature of 85+5 °C within 6 hours.

Results of tests showed that average value of strength at compression of 8,2 MPas and at a bend of 0,11 MPas which testify to existence of hydraulic activity of a tuffit.

Alkaline cements consist, generally from alyumosilikate and alkaline components. In researches as an alkaline component high-modular industrial sodium silicate (ПЩЫЕ 13078-81) with the silicate module 1, 2, 3 and with a density of 1250, 1300 kg/m^3, soda technical calcinated (GOST 5100-85) with a density of water solution of 1180 kg/m^3 was used.

Additives on the basis of phosphoric acid and S-1 supersoftener on TU 5870-005-58042865-05 of 15.16.2005 (the standard of Russia) which is full analog of S-3 softener on TU 5870-002-58042865-03 with changes No. 1 were applied to increase of spreadability of grouting solutions and on the consumer properties conforms to requirements of GOST 24211-91.

For the purpose of regulation of strength indicators into structure knitting for light alkaline grouting cements it was entered basalt fiber, received from basalt and a valastonit of the Kuytashsk field of the Dzhizak area. Results of research of the last are given in tab. 1.

Table 1. Main physical and mechanical properties of a vollastonit

№	Main indicators	The received results
1	True density, %	2,85
2	Bulk density, kg/m^3	1700
3	Porosity, %	5,02
4	Humidity, %	0,2÷0,3
5	Water requirement, %	5,2
6	Hardness on a scale in Mohses	4,5
7	Hydrogen indicator, pH	8-8,5
8	Whiteness, %	80-90
9	Index of refraction, Ng	1,63÷1,64
10	coefficient of thermal expansion (thermal expansion coefficient)	$6{,}5 \cdot 10^{-6}$
11	Harmful impurity and components	Be absent
12	Relation to water and alkaline environment	Steady

For regulation of density of grouting solutions the gravitational barytic concentrate of the KB-3 brand with the content of sulfate of barium not less than 90%, with a density of 4,20 g/cm^3 and humidity of 0,53% in accordance with GOST 4682-84, lead slag of the Chimkent lead plant with a density of 3,25 g/cm^3 and the burned-through dolomite of the Karnap field of the Nurabad region of the Samarkand area was used. The last was received roasting at 1350 … 1400 ^{0}C with the subsequent grinding. Thus density made 3,4 g/cm^3.

Slag electro thermo phosphoric, lead also tuffit were used in the form of ground powders with a specific surface of 300-310 m^2/kg, which was controlled by means of the PSH-2 device. As small filler the enriched river sand of the Zerafshan pit with

M_k=2,1 … 2,3 (the Samarkand area), GOST 8269-93 meeting requirements was used. At test of the knitting the standard sand meeting the requirements of GOST 310.4-81 was used.

Spread ability, density, terms, time of jelling and durability in certain terms and conditions of curing of solution belong to the main grouting and technical properties of grouting cements. The same properties are the main and for alkaline grouting cements [3].

Researches on studying of the main grouting and technical properties of alkaline grouting cements for moderate temperatures on the basis of electro thermophosphoric slag of the Dzhambul phosphoric plant were conducted (Kazakhstan). For detection of regularities also the structures which aren't containing an alkaline component were studied: grouting cement like "I-G" in accordance with GOST 1581-96 Volga cement combines of the Russian Federation.

The received results of researches of the main grouting and technical properties of grouting alkaline and portland cements are given in table 2 which testify that the main grouting and technical properties of the developed alkaline grouting cements on the basis of electro thermophosphoric slag conform to requirements of standards.

Table 2.
Main grouting and technical properties

№	Name of indicators	Requirements of GOST 1581-96	Alkaline grouting cement	Grouting portlandcement of the I-G type
1	Durability at a bend, MPa, aged: 1 day 2 days	Not less than 2,7	1,9 3,6	3,6
2	Durability on compression, MPa, in 8 h curing at a temperature of 60 °C	Not less than 10,3	10,8	16
3	Water separation, ml	No more 8,7	2,5	3,0
4	Spreadability of the cement dough, mm:	Not less than 200	200	200
5	Jelling time to a consistence of 30 Bs, min	Not less than 90	120	-

The complex of physical and chemical methods of researches, including X-ray diffraction, differential and thermal and gravimetric analyses, established structure of products of curing of the studied alkaline grouting cements which is presented by the low-main hydrosilicates of calcium, ksonotlity, tobermority, calcite and alkaline hydro aluminosilicates. Such structure of new growths allows to assume about high physicomechanical, grouting and technical properties and durability of the studied alkaline cements.

It is proved that for regulation of density and receiving heavy and especially heavy alkaline grouting cements and solutions on the basis of local raw materials it is

expedient to enter an additive of the burned-through dolomite. Thus, it is established that introduction of an additive of the burned-through dolomite as weighting compound, leads to increase of density to 1,98 g/cm3. It will allow to replace an import weighting compound of barite or lead slag.

The conducted researches showed that for the purpose of increase of durability of an artificial stone it is possible to enter an additive of basalt fiber which will lead to increase of durability, especially at a bend on 20 … 40% that will allow to receive the alkaline grouting cements meeting requirements of GOST 1581-96 "Portlandcement the grouting. Specifications".

LITERATURE

[1] Krivenko, P. V. Special shlakoshcheloch cements – Kiev: Budivelnik, 1992.

[2] Shlakoshcheloch concrete on fine-grained fillers. Under the editorship of the prof. V.D. Glukhovsky – Kiev: The higher school, 1982.

[3] Glukhovsky, V.D., Azimov, A.A. Features of curing shlakoshcheloch of grouting solutions. In book Shlakoshcheloch cements, concrete and designs. Kiev, 1989, p. 64-66.

[4] Tulaganov, A.A., Kamilov, H.Kh., Vokhidov, M. M., Sultanov, A.A. Modern construction materials, product and technology. Education guidance. – Samarkand: Zarafshon, 2015. – 140 page.

Authors

Candidate of Science (Technical), docent Amindjan Axadovich Sultanov

Candidate of Science (Technical), docent Abduxabib Azimov

Master degree students Gofirjon Yoqubboevich Nurmatov

Master degree students Bekzod Bobomurotovich Otamurodov

Samarkand State Architectural and Civil-Engineering Institute named after Mirzo Ulugbek

Uzbekistan 140100 Samarkand

E-mail: sultanovaminaka@mail.ru

Gao X., Yu Q.L., Brouwers H.J.H.

Properties of alkali activated slag-fly ash blends with limestone addition

1. Introduction

The utilization of alkali activated materials (AAMs) as substitute to ordinary Portland cement has attracted great attention in recent years. This type of material generally exhibits better performances such as mechanical properties, durability, thermal properties and lower environmental impacts when compared to ordinary Portland cement. They can be classified into two types according to the calcium content in the raw materials. One is the high calcium system, having a C-A-S-H type gel as the main reaction product [1]. The other is the low calcium system, having N-A-S-H type gels with three-dimensional network as the major reaction product [2]. Recently, growing attention is paid to blended alkaline systems that are produced by mixing calcium enriched precursors with aluminosilicates due to several modified properties such as setting times, workability, shrinkage, mechanical properties and durability [3]. The reaction products in the blended system are stable coexisted C-A-S-H and N-A-S-H type gels with a higher degree of cross-linking [4]. The recent progresses in understanding the blended system and those modified properties indicate a promising future for the application of alkali activated materials.

On the other hand, limestone powder has been widely utilized in Portland cement system for the purpose of energy saving and carbon reduction. It has also been known to improve the workability and strength, to accelerate the hydration of C_3S, to partly participate in the formation of C-S-H gels and to interact with aluminate phases to form monocarboaluminate [5]. Meanwhile, attention has also been paid to apply this more sustainable material in alkali activated systems. Moseson et al. [6] incorporated limestone powder into sodium carbonate activated slag, the reported maximum limestone content was up to 68 wt.% while the mechanical properties were comparable to Portland cement. Yip et al. [7] studied the effect of calcite on silicate activated metakaolin, showing that a calcite content of less than 20% benefits the compressive strength. Cwirzen et al. [8] investigated the effect of limestone on sodium hydroxide activated metakaolin, reporting that limestone slightly promotes the dissolution of metakaolin. As can be noticed, the previous studies showed the superiority of limestone powder addition with regard to mechanical properties in alkali activated low calcium systems. However, there are limited mechanism studies concerning the role of limestone powder in the blended alkaline system, where large amounts of reactive calcium, silica and alumina units are present simultaneously, hydrated gels of different types are coexistent, and the synthesizing parameters and curing conditions exhibit a more sensitive influence on the final performances.

The purpose of this study is to understand the influence of limestone powder on early age reaction kinetics, mechanical properties and reaction products of alkali activated slag-fly ash blends. The micro scale analyses are carried out by using isothermal calorimetry, thermo-gravimetry (TG), X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The potential physical and/or chemical effects of limestone on the blended alkaline system are discussed.

2. Experiment

2.1 Materials

The solid materials used in this study were ground granulated blast furnace slag, class F fly ash and limestone powder. Their chemical compositions are shown in Table 1. The median particle size (d50) is 12.43 μm for slag, 22.06 μm for fly ash and 10.12 μm for limestone powder. The activator used was a mixture of sodium hydroxide pellets (analytical level) and sodium silicate solution (27.69% SiO_2, 8.39% Na_2O and 63.92% H_2O by mass). The desired activator modulus (Ms, SiO_2/Na_2O molar ratio) was achieved by adding different amount of sodium hydroxide pellets into the sodium silicate solution. The mixed activator solution was cooled down to room temperature prior to further use. Distilled water was added in order to reach the desired water/binder ratios.

Table 1: Major chemical compositions of raw materials

Oxides (wt.%)	Fly ash	Slag	Limestone
SiO_2	54.6	34.4	0.84
Al_2O_3	24.4	13.3	0.24
CaO	4.44	37.4	53.96
MgO	1.43	9.89	1.01
Fe_2O_3	7.2	0.47	0.32
Na_2O	0.73	0.34	0.21
K_2O	1.75	0.47	0.34
SO_3	0.46	1.23	-
LOI	2.80	1.65	43.01

2.2 Sample preparation

The used activator has an equivalent sodium oxide (Na_2O) content of 5.7% by mass of the solid material and an activator modulus (Ms) of 1.4 for all mixes. Three levels of slag content (60, 50 and 40 wt.%) and limestone additions from 0% to 30% by mass were used. The water/binder ratio was kept constant at 0.35. All samples were prepared in a laboratory mixer; the solid raw materials were added into the mixer followed by the activating solution. The mixtures were mixed at a slow speed for 30 s, then rested for 30 s before another 120 s at a medium speed. The fresh pastes were poured into plastic molds of 40 x 40 x 160 mm^3 with a plastic film on the top surface for 24 h; finally all specimens were demolded and cured at a temperature of 20 °C and a relative humidity of 95% until the testing ages.

2.3 Testing methods

The reaction kinetics was studied by an isothermal calorimeter. The solid raw materials were firstly mixed with the activating solution externally for about 1 min with vibration, then the mixed paste was injected into an ampoule and loaded into the calorimeter. All measurements were conducted for 72 h under a constant temperature of 20 °C. The compressive strength tests were carried out according to EN 196-1. Cube samples with a size of 40 x 40 x 40 mm^3 were prepared and tested at the ages of 7 and 28 days, respectively. The TG analysis was conducted in a STA 449 F1 instrument, powder samples after 28 days of curing were heated up to 1000 °C at a speed of 10 °C/min

with nitrogen as the carrier gas. The FTIR analysis was performed in a Varian 3100 instrument with the wavenumbers ranging from 4000 to 650 cm^{-1} at a resolution of 1 cm^{-1}. The XRD analysis was carried out with a step size of 0.02° and a 2θ range from 10° to 80°.

3. Results and discussion

3.1 Reaction kinetics

The normalized heat flows of alkali activated slag-fly ash-limestone blends (with 60% slag) within the first 72 hours are shown in Figure 1a. The presented calorimetric curves are in accordance with the previous studies on silicate activated slag or its mixtures [9,10], which show four typical reaction stages including initial dissolution, induction, acceleration and stable period. The acceleration peak is located at around 16 hours after mixing, which is assigned to the massive formation of reaction products from dissolved Ca, Si and Al units. It can be noticed that as the limestone content increases, the heat evolution peak slightly shifts to earlier locations with higher intensities. It indicates that the reaction process is slightly accelerated in the presence of limestone powder. This is in agreement with the previous researches in Portland cement hydration [11]. The incorporation of limestone powder brings more fine particles in the system, which provides additional nucleation sites for the formation of reaction products, then as a result the reaction process is accelerated. Figure 1b illustrates the heat evolution curves of samples with a slag content of 40% and limestone additions up to 30%. Both the induction and acceleration stages are significantly retarded when compared to the mixes containing 60% slag. Those changes demonstrate the remarkable effects of the slag content on the early age reaction. Under alkali activation, the breakdown of a calcium enriched structure is easier than Si and Al dominated ones such as fly ash. Thus a higher slag content will lead to a larger amount of available Si, Al and Ca units in solution, and consequently a more intense dissolution and reaction process. An evident promotion in induction and acceleration stage due to the increase of limestone powder content is also observed. But compared to the significant changes caused by slag, the effect of limestone powder on the early age hydration is at a relatively minor scale.

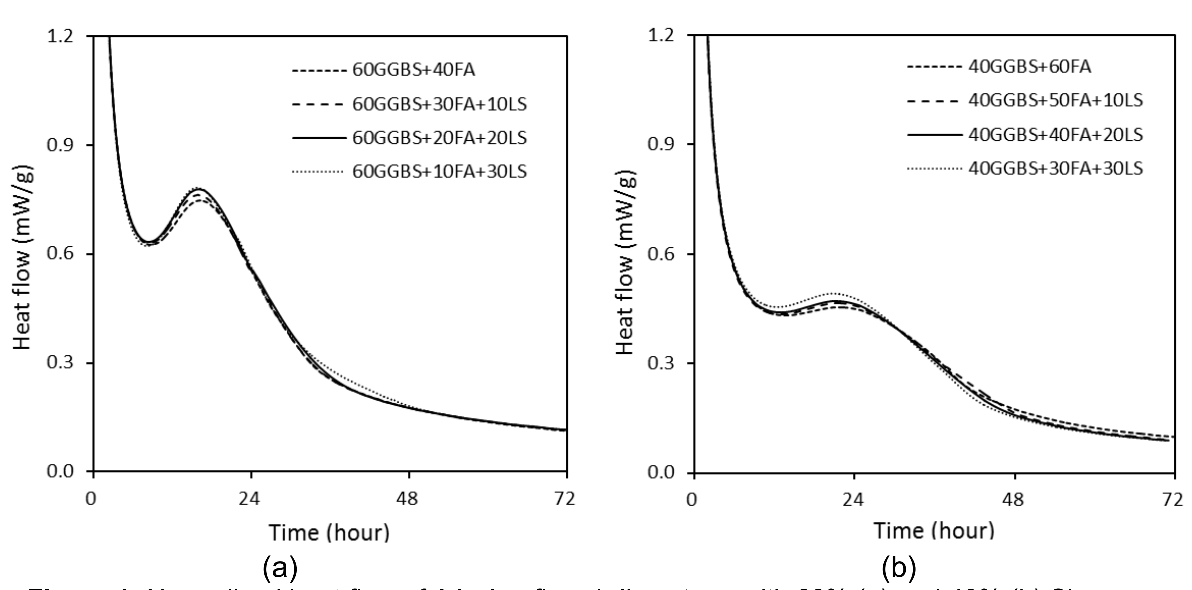


Figure 1: Normalized heat flow of AA slag-fly ash-limestone with 60% (a) and 40% (b) Slag

3.2 FTIR and XRD analysis

Figure 2 shows the infrared spectra of the unreacted slag, fly ash and slag-fly ash-limestone blends after alkali activation. The main vibration band is at around 900 cm^{-1} for slag and about 1020 cm^{-1} for fly ash, which are associated with the asymmetric stretching vibration of terminal Si-O and bridge Si-O-T bonds, respectively [12,13]. The difference in the main absorption band illustrates the different glassy networks of the raw materials. The absorption bands located at around 1080, and 600 to 800 cm^{-1} in fly ash indicates the presence of quartz and mullite. After alkali activation, all mixes show OH groups at 1640 cm^{-1} and around 3350 cm^{-1}, demonstrating the presence of chemically bound water within the reaction products. The absorption bands at around 1420, 870 and 710 cm^{-1} correspond to the vibrations of O-C-O in carbonates. The main absorption band of the reaction products is located at around at 950 cm^{-1} in all mixes, which is assigned to the asymmetric stretching vibration of Si-O terminal (non-bridging) bonds, indicating that the main reaction product in is a chain structured C-A-S-H type gel. The Si-O bond in unreacted slag is around 900 cm^{-1}; the shifting of this band to higher wavenumbers implies the formation of a higher polymerized Si-O network. Concerning the fly ash, the main absorption bands shifts from 1020 cm^{-1} to lower numbers after activation, indicating that the high crosslinking networks with bridging Si-O bonds are not formed in this study. It can be seen that as the limestone content increases, the intensity of the absorption bands that represent carbonates increase significantly; while compared to the changes in O-C-O groups, no remarkable change is observed in the absorption bands (both location and intensity) of bound water and terminal Si-O.

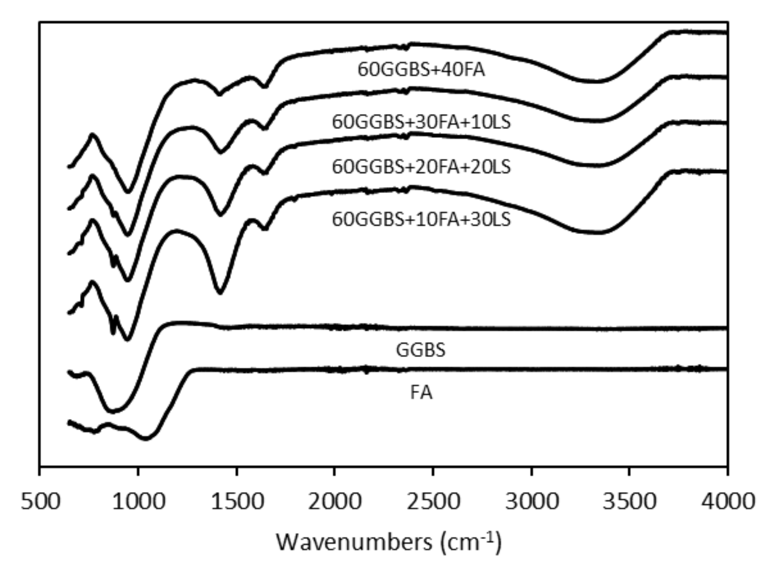


Figure 2: FTIR spectra of slag, fly ash and AA slag-fly ash-limestone

The XRD patterns of unreacted slag, fly ash are shown in Figure 3, as well as the samples with a slag content of 60% and limestone additions from 0 to 30%. It can be seen that the original slag is mainly amorphous without significant crystalline phases, and shows a peak hump between 25 and 35° due to the amorphous components; while the unreacted fly ash contains crystalline phases such as quartz (SiO_2), mullite ($Al_6Si_2O_{13}$), maghemite and hematite (Fe_2O_3) with a broad amorphous hump between 15 and 30°.

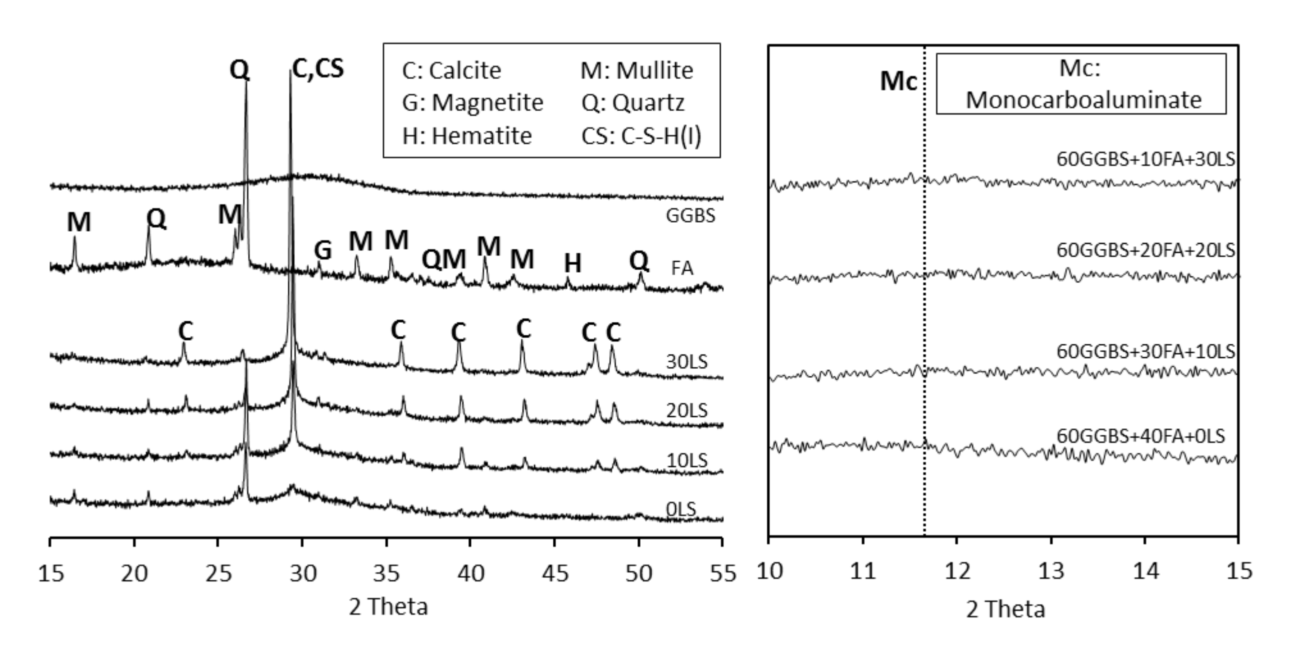


Figure 3: XRD patterns of slag, fly ash and AA slag-fly ash-limestone

After activation, the characteristic peaks of quartz, mullite and maghemite/hematite from fly ash remain existing. The incorporation of limestone leads to the presence of calcite peaks. The intensity changes of those crystalline peaks in the reaction products are due to the different relative content of fly ash and limestone in each mixes. All samples show a main reaction product at around 29.5˚, which is identified as a poorly crystallized C-(A)-S-H gel. In addition, the previous studies concluded that the presence of limestone powder would lead to the formation of monocarboaluminate in both Portland cement and alkali activated system, especially in high aluminate conditions [5,8]. Thus an XRD observation that focused on low angles was conducted and the result is shown in Figure 3 on the left. The characteristic peak of monocarboaluminate, which is usually shown at around 11.7˚ [14], is not observed in this study. Thus it can be concluded that no evident chemical reaction took place between the limestone powder and the aluminate units in this case, or the chemical reactions involving the limestone powder did not result in the formation of additional crystalline phases.

3.3 TG analysis

The thermogravimetry results of samples with a slag content of 60% and limestone additions up to 30% are presented in Figure 4. All samples exhibit a remarkable mass loss before around 110 °C, which is assigned to the loss of physically bound water within the paste. Specimens without limestone show an evaporable water content of 16.1%, which is slightly lower than the ones with limestone addition. Afterwards, all samples show a negligible mass loss between 105 and 180 °C, followed by a gradual decrease in mass until heated to around 600 °C. After around 600 °C, mixes without limestone powder show a stable curve with slight mass loss until 1000 °C, and no other abrupt mass losses are observed between 105 and 1000 °C. It reveals that the reaction products are mainly amorphous gels with bound water. When the limestone powder is incorporated, samples show a remarkable mass loss between 600 and 800 °C, which is mainly caused by the decomposition of the carbonates.

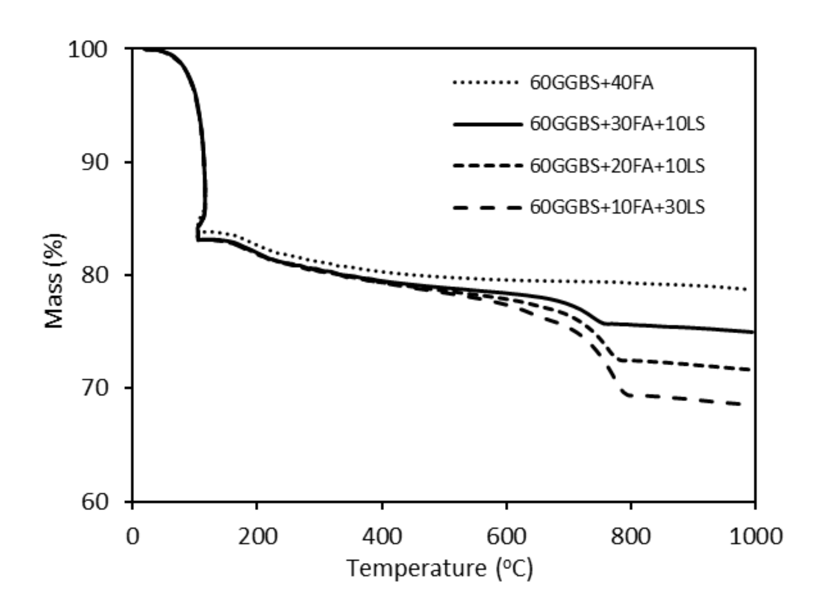


Figure 4: TG analysis of AA slag-fly ash-limestone

Based on the understandings above, a calculation on the physically and chemically bound water contents was carried out. The physically bound water content was calculated as the mass loss before 105 °C; the chemically bound water content in each mix is calculated by the mass loss between 105 °C and 1000 °C with the exclusion of the mass loss due to the incorporated limestone. The calculated total mass includes the alkali activator and solid raw materials. The results are presented in Table 2, as can be seen that the addition of limestone powder leads to a slight increase in the total chemical water content. Thus it is possible that the additional nucleation sites that are provided by the fine limestone particles promote the formation of hydrated gels and refine the pore structures, then result in a slightly increased physically and chemically bound water contents; or a slight but non-ignorable amount of Ca^{2+} is released from the fine limestone particles under alkali activation, then participates in the reaction process and leads to a slight increase in the bound water content.

Table 2: Calculation of bound water content (wt.%).

	60GGBS 40FA 0LS	60GGBS 30FA 10LS	60GGBS 20FA 20LS	60GGBS 10FA 30LS
Mass loss between 105 °C -1000 °C	5.09	8.11	11.46	14.53
Limestone powder incorporated	0	6.70	13.38	20.07
Mass loss of limestone powder	0	2.88	5.75	8.64
Chemical bound water	5.09	5.23	5.71	5.89
Physical bound water	16.1	16.9	16.9	16.9

3.4 Compressive strength

The 7 and 28 day compressive strength of alkali activated slag-fly ash-limestone pastes are shown in Figures 5. For samples with constant slag content, both the 7 and 28 days compressive strength are increased when increasing the limestone powder content. Similar results are also found in samples with other slag contents and the highest strength is all shown in samples with the 30% limestone addition. The addition of limestone powder will lead to a higher content of fine particles within the paste, which could work as micro aggregates and reduce the total porosity, then result in an increment of strength.

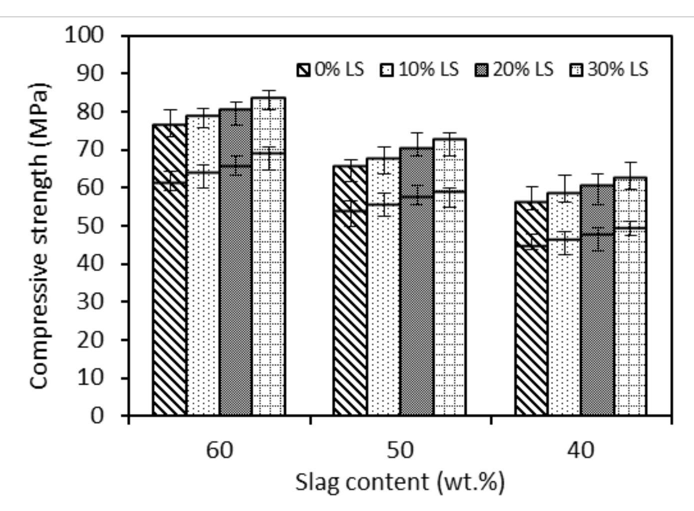


Figure 5: Compressive strength of AA slag-fly ash-limestone pastes

It can be obviously seen that for a constant limestone replacement, higher compressive strengths are achieved in samples with higher slag contents at both 7 and 28 days. The significant influence of the slag content on mechanical strength was also reported in previous studies [15,16]. This should be attributed to the considerably higher reactivity of slag than the rest components under ambient temperature. It can be noted that based on a constant slag content, mixes with different limestone contents show a similar rate of strength development between the 7 and 28 days. Considering that the increased limestone content is at the expense of fly ash content in this case, it also demonstrates the low reactivity of fly ash until the age of 28 days under ambient curing condition; or the dissolved Si and Al units from fly ash exhibits much less influence than the Ca from slag on strength in this case.

3.5 The role of limestone powder in blended alkali systems

As commonly known, limestone powder exhibits both physical and chemical effects on Portland cement system, which can be briefly summarized as follows: lowering the water demand of cement paste; accelerating the hydration process; reacting with aluminate phases to form monocarboaluminate [17] and affecting the strength. While in alkali activated system, according to the investigations in this paper, the physical effect of limestone powder on blended alkaline system is also obvious. However, the chemical effects of limestone powder in blended alkali system are different from that in Portland cement system. It has been known that the presence of limestone in calcium and high aluminates conditions modifies the Portland cement system following the mechanism expressed as:

$$A + 3CH + 8H + C\underline{C} \Rightarrow C_4A\underline{C}H_{11} \quad (1)$$

where: $A=Al_2O_3$, $CH=Ca(OH)_2$, $H=H_2O$, $C\underline{C}=CaCO_3$.
This process increases the total volume of the solid phases and results in the increment of compressive strength in Portland cement system. The occurrence of this reaction is highly dependent on the Al and Ca supply. While in the case of alkali activated slag-fly ash-limestone blends, all the required elements for the reaction above are available but the formation of $C_4A\underline{C}H_{11}$ is not observed. One possible explanation is that the dissolved Ca, Si, Al units from the slag and fly ash prefer the formation of more stable structure of C-(A)-S-H type gels, when the formation of C-(A)-S-H gel is saturated, the remaining units may react with limestone powder to form $C_4A\underline{C}H_{11}$. However, it seems that the remaining do not meet the requirements of the equation above; a possible reason is the absence of calcium: the C-S-H gels in alkali activated system show a Ca/Si of around 1.0-1.2 and the Ca/Si (molar ratio) in the raw slag is 1.17. While the total Ca/Si in the system would be lower than 0.85 (in samples with 60% slag) when calculating the silicate from the activator, this value would be even lower when considering the silicate from fly ash. Thus no sufficient calcium will remain after the formation of C-(A)-S-H gels. Besides, it should be noted that the dissolution of Ca^{2+} from calcium carbonates in alkali activated system was actually confirmed by [8]; also the satisfying surface binding between the limestone powder and alkali activated materials was suggested in the previous study [7]. Thus the slightly increased bound water content together with the continuously increased compressive strength could be regarded as an indication that the limestone powder may not only work as a non-reactive filler, the release of Ca^{2+} from limestone powder and its topography characters may also make small but non-negligible contributions to the strength development and pore structure refinement by providing extra surface binding within particles.

4. Conclusions

This paper investigates the effects of the raw material composition on the reaction kinetics, gel characters and compressive strength of room temperature cured alkali activated slag-fly ash-limestone blends. The results show that the additional nucleation sites provided by limestone powder slightly accelerate the induction and acceleration stage of reaction. The gel character analyses conducted by FTIR, XRD and TG show that the reaction products are governed by the chain structured C-(A)-S-H type gels. The presence of limestone powder does not lead to the formation of new phases but slightly increases both the physically and chemically bound water content. Higher compressive strengths were observed in samples with a higher slag content; while for a constant slag content, the compressive strength increases with an increasing limestone powder content. The limestone powder shows mainly physical with slight but non-ignorable chemical modifications of alkali activated slag-fly ash blends. It is suggested that the absence of monocarboaluminate is due to the insufficient supply of additional calcium in this case; and the small amount of the released Ca^{2+} from the limestone together with its filler effect result in the pore refinement and strength increment.

References

[1] Brough, AR, Atkinson A. Sodium silicate-based alkali-activated slag mortars: Part I. Strength, hydration and microstructure. Cem Concr Res 2002;32:865-79.

[2] Granizo ML, Alonso S, Blanco-Varela MT, Palomo A. Alkaline activation of metakaolin: effect of calcium hydroxide in the products of reaction. J Am Ceram Soc 2002;85(1):225-31.

[3] Rashad Alaa M. A comprehensive overview about the influence of different admixtures and additives on the properties of alkali-activated fly ash. Mater Des 2014;53:1005-25.

[4] Ismail I, Bernal SA, Provis JL, Nicolas RS, Hamdan S, Deventer JSJ. Modification of phase evolution in alkali-activated blast furnace slag by the incorporation of fly ash. Cem Concr Compos 2014;45:125-35.

[5] Antonia M, Rossena J, Martirena F, Scrivener K. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. Cem Concr Res 2012;42:1579-89.

[6] Moseson AJ, Moseson DE, Barsoum MW. High volume limestone alkali -activated cement developed by design of experiment. Cem Concr Compos 2012;34(3):328–36.

[7] Yip CK, Provis JL, Lukey GC, Deventer JSJ. Carbonate mineral addition to metakaolin-based geopolymers. Cem Concr Compos 2008;30(3):979–85.

[8] Cwirzen A, Provis JL, Penttala V, Cwirzen KH. The effect of limestone on sodium hydroxide-activated metakaolin-based geopolymers. Constr Build Mater 2014;66:53-62.

[9] Deira E, Gebregziabiher BS, Peethamparan S. Influence of starting material on the early age hydration kinetics, microstructure and composition of binding gel in alkali activated binder systems. Cem Concr Compos 2014;48:108-17.

[10] Chithiraputhiran S, Neithalath N. Isothermal reaction kinetics and temperature dependence of alkali activation of slag, fly ash and their blends. Constr Build Mater 2013;45:233-42.

[11] Lothenbach B, Saout GL, Gallucci E, Scrivener K. Influence of limestone on the hydration of Portland cements. Cem Concr Res 2008;38:848-60.

[12] Zhang ZH, Wang H, Provis JL, Bullen F, Reid A, Zhu YC. Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 1. The activation of metakaolin with sodium hydroxide. Therm Acta 2012;539:23-33.

[13] Hajimohammadi A, Provis JL, Deventer JSJ, Time-resolved and spatially resolved infrared spectroscopic observation of seeded nucleation controlling geopolymer gel formation. J. Colloid Interface Sci 2011;357:384-92.

[14] De Weerdt K, Ben Haha M, Le Saout G, Kjellsen KO, Justnes H, Lothenbach B. Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash. Cem Concr Res 2011;41:279-91.

[15] Escalante García JI, Campos-Venegas K, Gorokhovsky A, Fernández A. Cementitious composites of pulverised fuel ash and blast furnace slag activated by sodium silicate: effect of Na_2O concentration and modulus. Adv Appl Ceram 2006;105(4):201-8.

[16] Shen WG, Wang YH, Zhang T, Zhou MK, Li JS, Cui XY. Magnesia modification of alkali-activated slag fly ash cement. J Wuhan Univ Techn-Mater. Sci. Ed. 2011; 26:121-5.

[17] De Weerdt K, Kjellsen KO, Sellevold E, Justnes H. Synergy between fly ash and limestone powder in ternary cements. Cem Conc Comp 2011;33:30-8.

Authors:

X. Gao MSc. X.Gao@tue.nl, Dr. Q.L. Yu MSc., Prof.dr.ir. H.J.H Brouwers;
Department of the Built Environment, Eindhoven University of Technology.
P.O. Box 513, 5600 MB Eindhoven, The Netherlands.

Tian Y., Chen, W., Lao, L., Zhang, N., Hu, W.

Preparation of Super Hydrophobic Nanostructured SiO_2 Aerogel with micro-emulsion Method

1. Introduction

Silica aerogel is generally prepared in the supercritical drying condition or at ambient pressure with wet SiO_2 gel. It is known for ultra- low apparent density (below 0.03 g/cm^3), low thermal conductivity (below 0.02 W/m·K) and high specific surface area (600~1200 m^2/g). In addition, it has also the specific use in areas of mechanics, acoustics, optics, electricity, medicine, etc. Furthermore, silica aerogel is incombustible, making it the most suitable materials for the preparation of thermal insulation material. As a super hydrophobic material, it is helpful for water proofing and stain prevention of concrete structures [1].

The super hydrophobic silica aerogel is normally prepared at ordinary pressure and the product is then ground into powder or beads. Supercritical drying of the hydrophilic aerogel followed by surface modification to produce SiO_2 aerogel powder is also reported [2]. However, the methods above are inferior to the methods of preparing the wet gel in the bead or powder formed directly followed by drying. In this way, the rate of solvent exchange and hydrophobic modification will increase significantly due to the reduced size of the wet gel. The production efficiency is then improved.

Micro-emulsion solution was firstly prepared by Hoar and Schulman in 1943 which is a stable and clear solution [3]. Normal micro-emulsion is a mixture of water and oil phases dispersed to each other. The micro-emulsion is normally obtained by strong mixing to high uniformity. Micro-emulsion is generally composed of two main phases (oil and water) and two kinds of surfactants (surfactant and cosurfactant) [4]. The oil and water phases do not dissolve into each other. If the surface active agent and cosurfactant are added, the hydrophobic or hydrophilic group of the surfactant segregates the oil phase into tiny spheres. The sizes of these tiny spheres are determined by the surface tension force of the emulsion. The oil suspension can be prepared at the nano scale and it is thus often used to prepare nano materials. The emulsion is then a micro-emulsion.

Preparing of aerogel with the micro-emulsion methods has the following advantages. The particle size of the water-rich gel is smaller than the gel prepared with the grinding methods. Time for ageing, solvent exchange and surface modification is greatly shortened as well. Particle sizes are reported to be more evenly distributed [5].

In this study, research on the preparation of super hydrophobic SiO_2 aerogel powder is reported. Karaffin oil is used as the as oil phase and diluted solution of sodium silicate is used as the water phase, combined with surface active agent (cosurfactant) which helps forming the micro-emulsion.

2. Experiments

2.1. Experimental Materials

The water glass solution used in the experiment is a commercial sodium silicate containing chemically 73.0% SiO_2 73.08%, 4.12% Na_2O, excluding the water in the solution. The solid content in the water glass solution is 37.5%. A sulfuric acid solution with concentration of 2 mol/L and an ammonia solution with pH value of 12 are used to adjust the pH of the water glass solution. A sodium type acidic cationic styrene exchange resin is used with a nominal cation exchange capacity of 4.2 mmol/g. Analytically pure Trimethylchlorosilane (TMCS) with molecular formula of $(CH_3)_3ClSi$ is used to wipes off the water in the hydrogel gap and the gap surface so as to realize hydrophobic modification. A commercial grade karaffin oil with density of 7.58 g/mL is used for the preparing the oil phase in the emulsion or micro-emulsion. Other chemicals used in the experiments include chemically pure sodium dodecyl sulfate (anionic surfactant), cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB, cationic surfactant), butyl alcohol 1-butanol (cosurfactant), ethyl alcohol (preliminary solvent), normal hexane (solvent exchanger) and acetone (dispersing agent).

The acidic cation exchanging resin can exchange its H^+ with cation in the solution. The sodium silicate solution flows through the ion exchange column filled with the cation exchange resin to replace the Na^+ ion in the sodium silicate solution. After the cation exchange, the resin will be "poisoned" and is activated with chemical methods.

The karaffin oil is pretreated with the sulfuric acid by strong stirring 1 h and the supernatant liquid is collected. The sodium silicate solution is filtered to remove possible precipitates.

2.2. Preparation process

The SiO_2 aerogel is prepared with the micro-emulsion methods by the following steps.
Step 1. The water glass is diluted and filtered with the cation exchange resin to remove the Na^+ with H^+.
Step 2. 10 mL karaffin oil and the silicate solution is mixed with CTAB and the butyl alcohol 1-butanol;
Step 3. The mixture is continuously stirred until it changes from the white emulsion into

clear solution.

Step 4. The solution is stirred and added with ammonia solution until a uniform wet gel is formed.

Step 5. Deionized water is added and the mixture is aged for 12 hours. The aged gel is then washed with ethyl alcohol, followed by filtration to remove the excessive karaffin oil and CTAB.

Step 6. The wet gel is exchanged with the ethyl alcohol and normal hexane for 6 hours.

Step 7. The exchanged gel is exchanged with TMCS for surface modification, followed by washing with normal hexane to remove the excessive TMCS.

Step 8. The washed gel is dried at 25 ^{o}C for 12 hours, and in oven at 60°C for 30 minutes, after which the aerogel powder is obtained.

The main equipment used in the procedure is an acrylic ion exchange column (70 cm, inner diameter 50 cm), a magnetic stirrer and an oven.

2.3. Test methods

The aerogel powder is analyzed a scanning electron microscope (SEM, model JSM-5610LV) and a particle size analyzer (Malvern Mastersizer 2000). The contact angle of aerogel coating is determined by a contact angle interface tension-meter. The hydrophobicity is represented by the contact angle.

The hydrophobic aerogel is low in density and its theoretical density can hardly be measured. The packing density is measured in this study. Packing density of the SiO_2 aerogel powder is measured with a 5 mL graduated cylinder. The weight of the cylinder is recorded before the measurement. It is then filled with the SiO_2 powder is jolt rammed for 500 times. The volume of the aerogel powder in the graduated cylinder after ramming is then measured, and the packing density of the powder is measured as $\rho=m/v$.

3. Results and discussion

3.1. Morphology of SEM

The SEM images of the aerogel powder prepared with the micro-emulsion method with different O/W ratios are shown in Fig.1. The surface is flocculent if the O/W ratio is 10 or 5. The surface of the flocculent is composed of nano-sized clustered particles, and thus a rough surface is formed. If the O/W ratio declines to 2.5 and 1.25, the anno-sized clustered particles on the surface of the aerogel powder increases. The size of the droplets in the micro-emulsion is smaller with reduced O/W ratios. The particle size of the secondary aerogel particles is thus smaller.

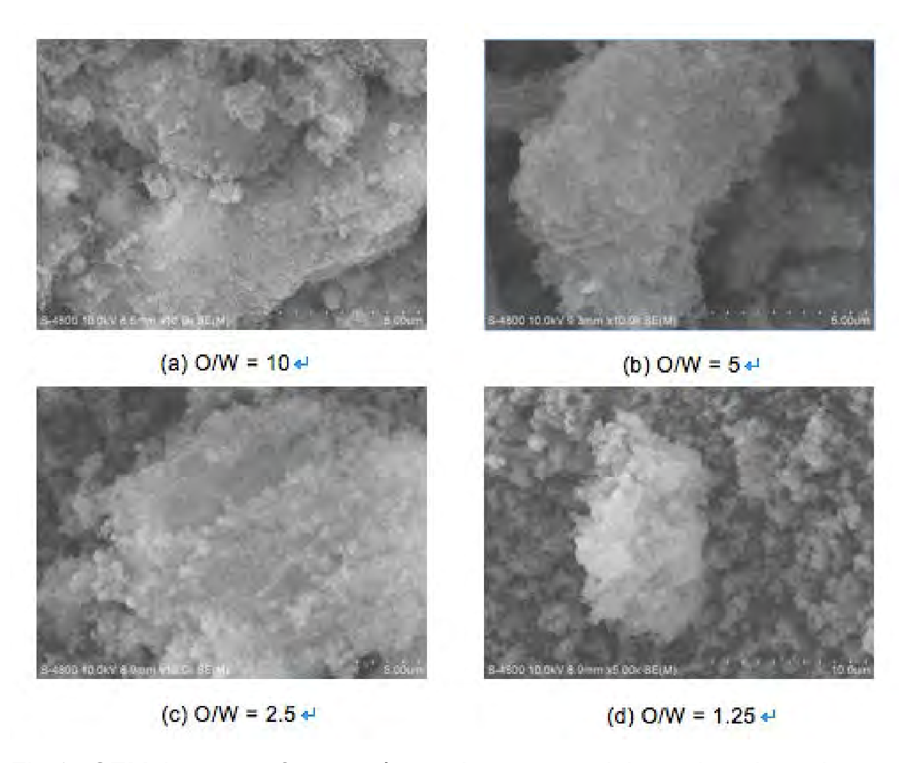


Fig.1: SEM images of aerogel powder prepared by using the micro-emulsion method with different O/W ratio

3.2. Particle size analysis

Results of the particle size analysis of the aerogel are shown in Fig.2. The particle size ranges from 10 to 100 μm with an average size of 24.1 μm.

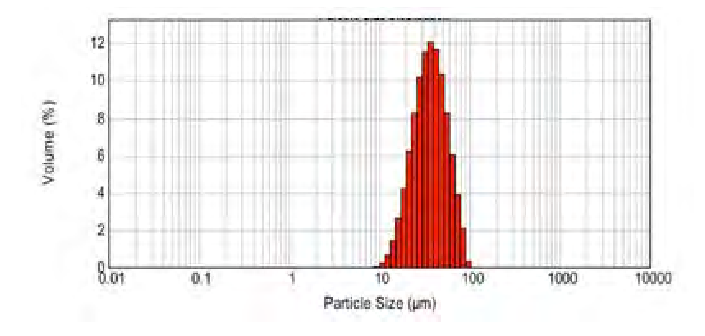


Fig.2: Particle size distribution of the SiO2 aerogel powder (O/W = 5)

3.3. Packing density

The packing density of the aerogel powder is shown in Fig.3. With the increase of water

phase in the mixture, the packing density of the aerogel powder increases from 0.04 g/cm3 to 0.09 g/cm^3. The O/W ratio has obviously a dominant effect on the density of the aero gel powder.

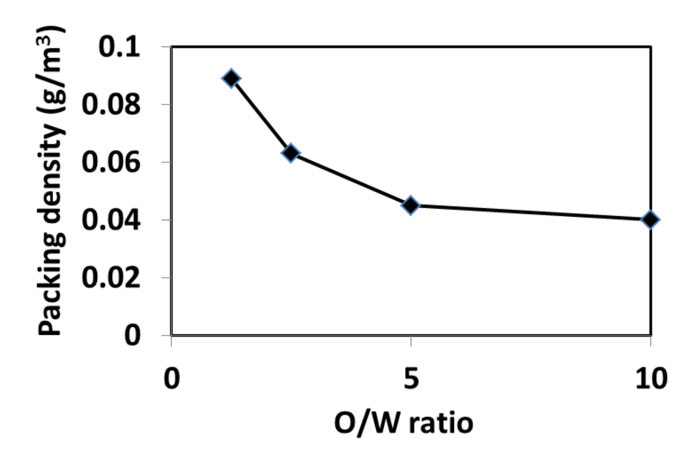


Fig.3: Packing density of the aerogel powder as function of the O/W ratio.

3.4. Super hydrophobic property

Image of the water droplet on the super hydrophobic aerogel coating on the surfaced of a polished concrete surface is shown in Fig.4. The measured contact angel is 159º, which indicates that the aerogel is able to modify the surface tension of the concrete surface into a super hydrophobic state.



Fig.4: Image of a water droplet on the super hydrophobnic aerogel coacted concrete surface.

SEM image of the polished concrete surface coated with the aerogel powder is shown in Fig.5. It can be seen that the surface of the concrete is evenly covered by the aerogel particles, and thus gives it the super hydrophobic capability.

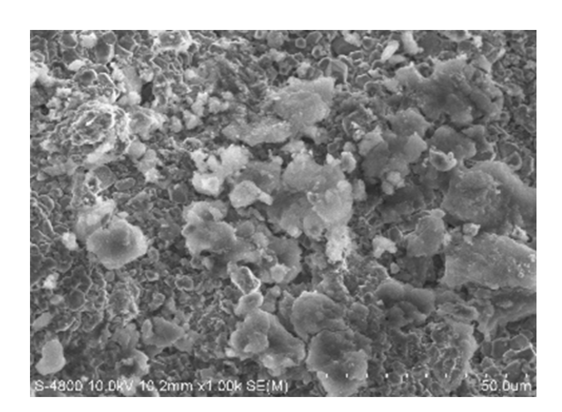


Fig.5: SEM image of the concrete surface coated with aerogel powder.

4. Conclusion

The preparation of a super hydrophobic SiO_2 aerogel and its properties are studied in this research. The results show that the oil to water ratio has a dominant effect on the structure and density of the aerogel. The aerogel particle is composed of numerous nano-sized SiO_2 clusters, which gives it the super hydrophobic property.

Acknowledgement

This research is financially supported by the self-determined and innovative research funds of WUT, Project 142201001.

References

[1] Tabata, M., Adachi, I., Kawai, H., et al. Hydrophobic silica aerogel production at KEK [J]. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section a-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment, 2012, 668: 64-70.

[2] Li, J. J., Cao, J. G., Huo, L., and He, X. D. One-step synthesis of hydrophobic silica aerogel via in situ surface modification [J]. Materials Letters, 2012, 87: 146-149.

[3] Hoar, T. P. and Schulman, J. H. Transparent water-in-oil dispersions: the oleopathic hydro-micelle [J]. Nature 1943, 152: 102-103.

[4] Gan, L. H., Liu, M. X., Pang, Y. C., et al. Synthesis of nanoporous SiO_2 areogel microsphere materials [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2006, 22(9): 1740-1744.

[5] Hong, S. K., Yoon, M. Y., and Hwang, H. J. Synthesis of spherical silica aerogel powder by emulsion polymerization technique [J]. Journal of Ceramic Processing Research, 2012, 13(1): S145-S148.

Authors:

MSc Tian Yapo y.p.t@foxmail.com
Guangdong Meizhou Quality Metrology Supervision and Testing Institution
Binfang Nan Road,
Meizhou, 514072,
China;

Prof. Dr. Wei Chen chen.wei@whut.edu.cn
Wuhan University of Technology
Luoshi Road 122
430070 Wuhan
China

Yuan, B., Yu, Q.L., Brouwers, H.J.H.

Mechanical properties of slag activated by ternary activators design by Taguchi method

1. Introduction

Due to comparable materials properties to cement-based building materials and environment benefits, alkali activated materials (AAM) have been widely investigated in recent years. The concept of AAM is using alkaline activators to activate the reactivity of industrial by-products, such as slag, fly ash and metakaolin, to obtain a well-performing building materials. Obviously alkali activators and raw materials both play important roles on the properties of resulted products. For alkali activators, though theoretically any alkaline solution can be served as activators, only a few of them can lead to comparable mechanical properties and durability to cement-based materials. Among alkali activators studied, waterglass as the activator of AAM is considered to be the best concerning mechanical properties and durability. However, drawbacks like uncontrollable fast setting and high shrinkage depending on the concentration and moduli of activator are also reported [1–3]. On the other hand, slow reaction process of sodium carbonate activated slag is also observed [4,5]. Considering the fact that waterglass activated slag has the problem of fast setting while slag activated by Na_2CO_3 suffers lengthened dormant period, In this investigation, the effect of combining three different alkali activators, Na_2CO_3, NaOH and waterglass, on the compressive strength of reaction products is studied.

In general, many factors can influence the mechanical properties of slag activated by the ternary activators of sodium carbonate, waterglass and sodium hydroxide, e.g. sodium carbonate content, waterglass content, waterglass modulus and water-to-solid ratio. It is time-consuming and costly to study all the influential factors. To reduce the experiment workload, Taguchi experiment design, one of the widely applied methods for designing parameters for a specific problem, is applied to represent a full factorial experiment in this study. In fact, by past Taguchi method has shown its power in improving the mechanical properties and durability of AAM [6–10]. By applying Taguchi method L25, Mijarsh et al. [8] studied the effect of six factors on the compressive strength of treated palm oil fuel ash based geopolymer and proposed the optimal mixture proportion (20 wt.% $Ca(OH)_2$, 5 wt.% silica fume, 10 wt.% $Al(OH)_3$, 10M NaOH, Na_2SiO_3/NaOH = 2.5, and alkaline activator/solid = 0.47). This research focus on the influence of four main factors on the compressive strength of mixtures at different curing ages (7 d and 28 d) and under different curing regimes (water and relative humidity 95 % at 20 ºC). Furthermore, the role of waterglass in the ternary system is further checked by incorporating 9 references samples.

2. Experiment

2.1 Raw materials

The ground granulated blast furnace slag (GGBFS) used in this study was provided by ENCI B.V., the Netherlands. Table 1 presents the chemical composition of the GGBFS determined by X-ray Fluorescence (XRF). The particle size distribution (PSD) was

determined with laser granulometry (Mastersizer 2000) with the d(0.5) of 19.18 μm, as shown in Fig. 1.

Tab.1:
Chemical composition of GGBFS determined by XRF

Components	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	S-total	MgO	TiO_2	Cl	L.O.I
Weight (%)	36.97	34.02	13.03	0.46	0.46	0.34	1.22	9.78	0.97	0.01	2.70

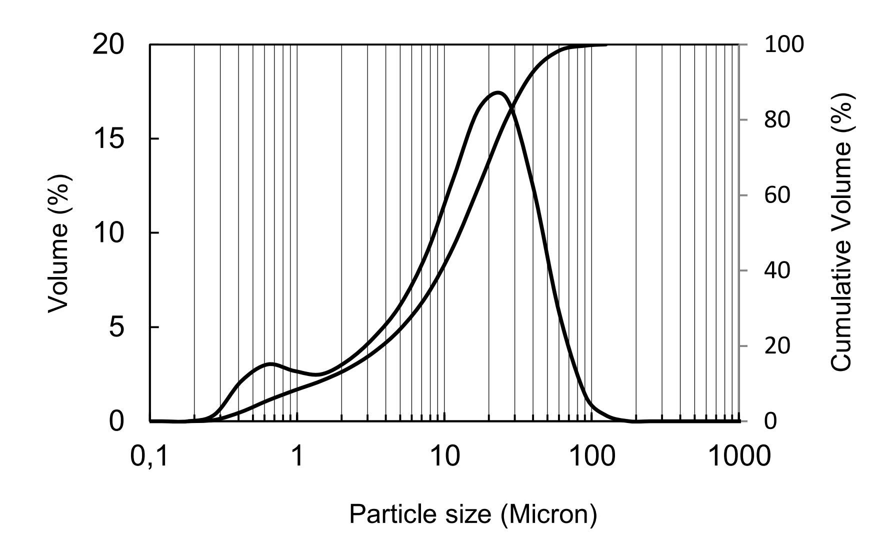


Fig.1:
Particle size distribution of GGBFS

Three different alkali activators were adopt in this study, including a commercial available waterglass (8 wt.% Na_2O, 28 wt.% SiO_2 and 64 wt.% H_2O), sodium carbonate and sodium hydroxide (powder form, analytical grade). The water is firstly mixed with waterglass and then sodium hydroxide is dissolved in the mixed solution followed by sodium carbonate. The prepared solutions were cooled down to room temperature (20 ± 1 ºC) prior to further use. The studied factors and levels of alkali solutions are shown in Table 2.

Tab.2:
Investigated factors and levels

Parameter	Level 1	Level 2	Level 3
Sodium carbonate content (SCC)	3.0 %	4.0 %	5.0 %
Water to solid ratio (WSR)	0.40	0.45	0.50
Waterglass Modulus (WGM)	1.5	1.3	1.1
Waterglass content (WGC)	0.5 %	1.5 %	2.5 %

2.1 Mixture design

Table 3 shows a L9 orthogonal array for four factors each at three levels as suggested by Taguchi method [11]. This study investigated the influence of four factors, namely the sodium carbonate content wt.% (designed as SCC); the waterglass content wt.% "WGC"; the modulus of waterglass "WGM"; and the water to solid ratio "WSR". The levels and values of each factor are determined based on previous researches and listed in Table 2 and the mix proportion of the 12 samples is shown in Table 4, including three additional mixtures (M10-12) with relative extreme conditions. Based on the compressive strength of samples, the mixtures results were evaluated by calculating a response index for each factor based on single to noise ratio (S/N) principles, i.e. a higher S/N provides a 'better' response [11]. On the other hand, a number of 9 references samples of slag activated by sodium carbonate were tested, as shown in Table 5.

Tab.3:
Suggested levels from Taguchi method

Mix	Level of Factor SCC	Level of Factor WSR	Level of Factor WGM	Level of Factor WGC
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1

Tab.4:
Mix proportions of samples

Mix	SCC Na_2O wt.%	WSR	WGM	WGC Na_2O wt.%
M1	3	0.40	1.5	0.5
M2	3	0.45	1.3	1.5
M3	3	0.50	1.1	2.5
M4	4	0.40	1.3	2.5

M5	4	0.45	1.1	0.5
M6	4	0.50	1.5	1.5
M7	5	0.40	1.1	1.5
M8	5	0.45	1.5	2.5
M9	5	0.50	1.3	0.5
M10	5	0.40	1.3	2.5
M11	4	0.40	-	2.5 (NaOH)
M12	4	0.40	3.6	2.5

Tab.5:
Mix proportions of references

Mix	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9
Na_2CO_3 content	3 %	3 %	3 %	4 %	4 %	4 %	5 %	5 %	5 %
Water to Solid ratio	0.40	0.45	0.50	0.40	0.45	0.50	0.40	0.45	0.50

2.2 Experiment

The samples were prepared by mixing dry material (GGBS) and alkali activators (mix of waterglass, sodium hydroxide, sodium carbonate and water) in a mixer. Then the fresh pastes were cast into plastic moulds ($40\times40\times160$ mm^3) and slightly vibrated by hand before sealed with plastic foils to prevent the moisture loss. Because of different reaction rates, most specimens were not possible to demould after 1 d curing at ambient temperature (20±1 ºC). The samples were demoulded after 3 d plastic cover-curing and then divided into two groups: one group was cured in water, while the other groups is cured in relative humidity (RH) 95 % at 20 ºC. The compressive strength were tested after 7 d and 28 d of casting, respectively.

3. Results and discussion

Table 5 shows the compressive strength of the 12 mixtures at different ages (7 d and 28 d) and under different curing regimes at 28 d (water and RH 95 %). It is clear that under the two types of curing regimes studied the difference is small, indicating that either of these two curing methods can be applied. In general, at the early age of 7 d, M10 provided the highest compressive strength of 63.57 MPa, while M9 gave the lowest 22.87 MPa. However, at the age of 28 d, the highest compressive strength was Mixture M10 with 69.10 MPa, while the lowest remained to be M9 of 36.07 MPa, because mixture M10 was not detectable as the samples were separated into several parts. The strength gain for mixtures from 7 d to 28 d, except M4, ranges from 10.2 MPa to 15.5 MPa, which is generally higher than that of references samples with 6.91 MPa – 9.83 MPa. It should be noted that when high sodium carbonate content and waterglass dosage is applied, many visible cracks can be clearly observed on the surface of samples, leading to the compressive strength of specimens non-detectable. As for sample M11 incorporating waterglass with the modulus of 3.61, on the other hand, is not hardened for 14 d and the reason will be discussed later.

Tab.5:
Compressive strength of mixtures and references at different ages and under different curing regimes

Recipes	Activated by Ternary alkali activators						References			
	7 d		28 d-Water		28 d-RH 95 %		7 d		28 d	
	Comp.	S.D.*	Comp.	S.D.	Comp.	S.D.	Comp.	S.D.	Comp.	S.D.
1	26.08	1.28	40.78	0.99	39.73	2.18	29.22	0.80	36.57	1.48
2	30.12	1.91	45.59	2.08	43.83	1.79	22.62	0.42	32.28	1.17
3	37.33	1.35	49.34	3.51	48.88	2.63	18.79	0.71	26.19	1.00
4	63.57	3.78	67.96	5.05	69.10	2.79	34.81	1.19	44.36	2.04
5	23.59	0.88	37.94	1.07	34.30	1.15	27.11	1.05	36.95	1.45
6	28.47	1.60	41.77	1.99	40.70	2.07	21.31	1.38	29.59	2.26
7	52.06	2.77	62.28	4.31	64.43	3.79	38.74	1.45	47.58	3.03
8	54.34	3.61	-	-	65.44	7.09	31.90	0.92	39.10	2.21
9	22.87	0.81	36.07	1.79	33.95	2.28	28.10	0.99	35.01	1.71
10	64.24	4.26	-	-	-	-				
11	-	-	-	-	-	-				
12	35.56	2.04	-	-	47.7	1.34				

S.D.* means standard deviation.

The evaluation of each factor was calculated by averaging the strength at different conditions for each mixture containing a particular factor [8,11]. For instance, the response index for factor SCC at level 1 (SCC–1) was the average compressive strength of mixtures marked with SCC–1 (i.e. M1, M2 and M3). Similarly, the calculations were done for rest of factors at different levels and curing regimes. The calculated results are presented in Fig. 2.

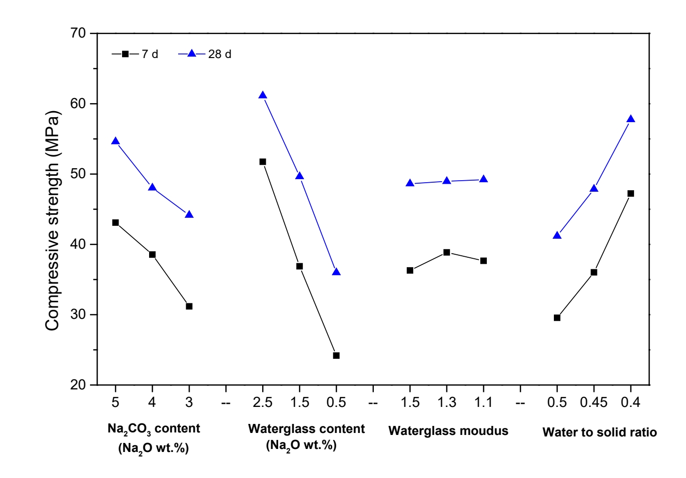


Fig.2:
Response index versus investigated factors

As can be seen from Fig. 2, generally higher sodium carbonate contents, higher waterglass dosages, lower waterglass modulus and lower water to solid ratios lead to better response index at different curing ages. For the effect of sodium carbonate content, it is clear that the response index increases with the increase of SCC. The reason for this phenomenon can be related to the fact that higher concentration of sodium carbonate solution leads to high pH of activators, which will be more efficient in dissolving slag particles at the early stage. In other words, higher strength can be achieved due to the faster dissolution rate of raw materials, which is in line with previous findings [12]. The same role applies to the function of waterglass dosages. It is known that alkali nature is the dominant factor on the mechanical properties and durability of alkali activated materials. Among alkali activators reported, waterglass activated materials show the best response and is considered to be the most effective activator especially in respect of mechanical properties [12–14].

The response index for waterglass modulus within the studied range of 1.1-1.5, however, is similar, which means the effect of WGM is negligible. Nevertheless, it does not mean that the WMG has no effect on the mechanical properties. As shown by mixture M11, the samples will remain unhardened when the WGM reach a maximum border. A recent study shows that when the modulus of waterglass is higher than 2.5, the heat release of reaction peak is delayed and barely noticeable [15]. In general, the optimal range of WGM can be various, considering the raw materials investigated, such as the chemical composition of slag. Wang [14] reported that the optimum moduli of waterglass is highly depending on the used slag, i.e. 1.0-1.5 for basic slag, 0.9-1.3 for neutral slag and 0.75-1.25 for acid slag. Cengiz et al. [5] concluded that at high alkali concentrations lower WGMs give better strength. In this paper, the studied moduli of watrerglass, 1.1-1.5, is within the optimum range, which can possibly be the reason that the very little effect the WGM shows.

The response index for factor W/S is similar to ordinary cement based building materials, showing that the strength increases with the decrease of water to solid ratios. The phenomenon can be explained in two aspects. Firstly, more water will dilute the alkali activator and lower down the pH of the activator, leading to a retardation of the reaction process. Secondly, higher porosity of reaction products will be generated because of adding more water, resulting in a lower strength .

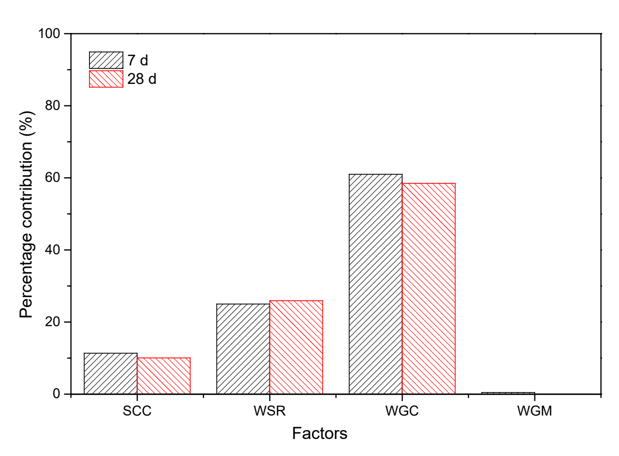


Fig.3:
Percentage contribution of each factors on the compressive strength of mixtures at 7 d and 28 d, respectively

Furthermore, the percentage contribution of each factors on the compressive at different curing ages is evaluated by applying ANOVA, as shown in Fig. 3. Clearly, waterlgass plays a dominant role on the mechanical properties of reaction products, followed by water-to-solid ratio and sodium carbonate content, while the influence of wateglass modulus is not prominent within the investigated range. It has been widely reported that the nature of alkali activator plays an important role on the materials properties of alkali activated materials [12–14]. It is seems that the same role applied to the ternary alkali activators' activated system, though the dosage of waterglass, compared to the content of sodium carbonate, is relative low.

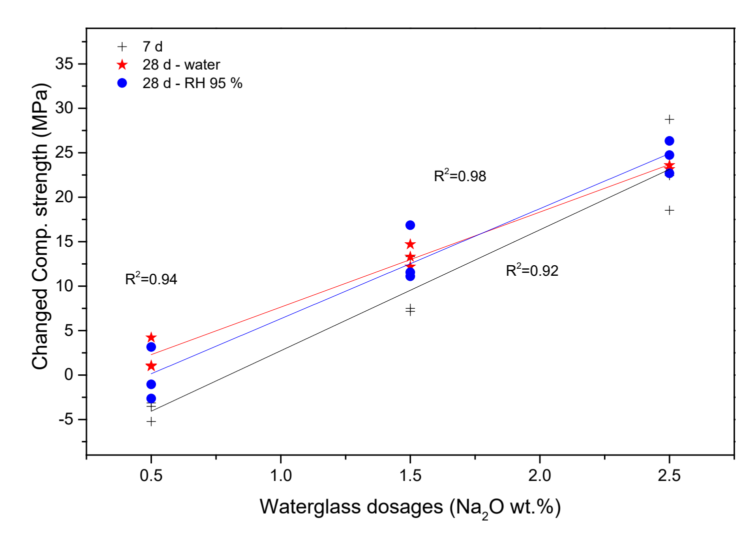


Fig.4:
Influence of waterglass dosages on the changed compressive strength of samples at different curing ages and under different curing regimes

As shown in Fig. 4, a rough linear relationship between waterglass dosages and changed compressive strength of samples can be observed, indicating that waterglass dosage has obvious positive effect on the mechanical properties of slag activated by the ternary alkali activated slag.

4. Conclusions

By applying Taguchi method, the four main influential factors of slag activated by ternary activators on the compressive strength were studied at different curing ages and under two different curing regimes. The results show that waterglass plays a dominant role on the compressive strength of samples activated by ternary alkali activators, followed by water-to-solid ratio and sodium carbonate content. The effect of waterglass modulus, however, is not prominent within the range investigated. On the other hand, the influence of curing regimes on the compressive strength is considered to be relative small, indicating that either of the curing methods can be applied.

Reference

[1] Lee NK, Lee HK. Setting and mechanical properties of alkali-activated fly ash/slag concrete manufactured at room temperature. Constr Build Mater 2013;47:1201–9.

[2] Palacios M, Puertas F. Effect of shrinkage-reducing admixtures on the properties of alkali-activated slag mortars and pastes 2007;37:691–702.

[3] Melo AA, Alba M, Repette W. Drying and autogenous shrinkage of pastes and mortars with activated slag cement 2008;38:565–74.

[4] Zivica V. Effects of type and dosage of alkaline activator and temperature on the properties of alkali-activated slag mixtures. Constr Build Mater 2007;21:1463–9.

[5] Duran Atis C, Bilim C, Celik O, Karahan O. Influence of activator on the strength and drying shrinkage of alkali-activated slag mortar. Constr Build Mater 2009;23:548–55.

[6] Bagheri A, Nazari A. Compressive strength of high strength class C fly ash-based geopolymers with reactive granulated blast furnace slag aggregates designed by Taguchi method. Mater Des 2014;54:483–90.

[7] Olivia M, Nikraz H. Properties of fly ash geopolymer concrete designed by Taguchi method. Mater Des 2012;36:191–8.

[8] Mijarsh MJA, Megat Johari MA, Ahmad ZA. Synthesis of geopolymer from large amounts of treated palm oil fuel ash: Application of the Taguchi method in investigating the main parameters affecting compressive strength. Constr Build Mater 2014;52:473–81.

[9] Nazari A, Khanmohammadi H, Amini M, Hajiallahyari H, Rahimi A. Production geopolymers by Portland cement: Designing the main parameters' effects on compressive strength by Taguchi method. Mater Des 2012;41:43–9.

[10] Riahi S, Nazari A. The effects of nanoparticles on early age compressive strength of ash-based geopolymers. Ceram Int 2012;38:4467–76.

[11] Ross PJ. Taguchi techniques for quality engineering. New York: McGraw-Hill; 1988.

[12] Jimenez AF, Palomo JG, Puertas F. Alkali-activated slag mortars Mechanical strength behaviour. Cem Concr Res 1999;29:1313–21.

[13] Bakharev T, Sanjayan JG, Cheng YB. Alkali activation of Australian slag cements. Cem Concr Res 1999;29:113–20.

[14] Wang S, Scrivener KL, Pratt PL. Factors affecting the strength of alkali-activated slag. Cem Concr Res 1994;24:1033–43.

[15] Ravikumar D, Neithalath N. Reaction kinetics in sodium silicate powder and liquid activated slag binders evaluated using isothermal calorimetry. Thermochim Acta 2012;546:32–43.

Authors:

B. Yuan MSc.
Dr. Q.L. Yu MSc.
Prof.dr.ir. H.J.H Brouwers
Department of the Built Environment
Eindhoven University of Technology
P.O. Box 513
5600 MB Eindhoven
The Netherlands
B.Yuan@tue.nl

Rezvani, M., Proske, T., Baldermann, A., Mittermayr, F., Graubner, C.-A.

Durability of eco-friendly concretes in sulfate environments

1. Introduction

Recent cement production accounts for approximately 5 % of the global anthropogenic CO_2 emissions and thus is a driving force for global warming and ocean acidification [1]. The majority of the produced cement is currently consumed by the concrete industry. Hence, the short- to medium-term decrease of the cement clinker content in concrete mixtures is suggested to be essential for the reduction of CO_2 emissions connected to the concrete industry. Such alternative mixtures are referred to as eco-friendly concretes. These are typically developed based on a promising concept which includes (i) the application of highly reactive cements, (ii) the reduction of the water volume and introduction of highly efficient superplasticizers as well as (iii) addition of inert additives and supplementary cementitious materials (SCM) such as limestone powder, fly ash, and ground granulated blast furnace slag (GGBFS) instead of cement clinker in the mixture [2]. Based on this approach a reduction of more than 30 % cement clinker content in comparison to conventional concrete can be achieved, while maintaining the required mechanical properties and durability of the concrete [2]. The positive effect of SCMs on concrete properties has been studied intensively in the last decades and their application in the concrete industry increased exceptionally [3]. However, the availability of e.g. reactive fly ash and GGBFS is limited in many countries and often cost-intensive [4; 5]. The efficient application of reactive SCMs with high contribution to concrete performance is therefore required. Currently, limestone powder additives have received particular attention complying with both ecological and economic benefits and mechanical requirements [6; 7].

In previous studies eco-friendly concretes with a reduced cement content and low water-powder ratio were developed successfully and their resistance against carbonation and slight freeze-thaw attack was demonstrated [2; 7; 8]. It has been proved that these eco-friendly concretes exhibit similar mechanical properties than the conventional concretes as well as an acceptable durability against freeze-thaw attack and water penetration [7; 8]. Compared to the conventional concretes the global warming potential was reduced by more than 30 % [2]. However, the durability of these concretes against sulfate attack is still to question and therefore the aim of the present study.

In order to evaluate the resistance of the two newly developed cement-reduced eco-friendly concretes with high limestone powder contents against sulfate attack, laboratory experiments were performed by standard test specimens in low temperature sulfate solution (30 g/l Na_2SO_4 and 8 °C).

2. Mix design, experimental methods and procedures

2.1. Raw materials and mix design approach

The sulfate resistance of the developed cement-reduced eco-friendly concretes and conventional concretes was laboratory-proved by using cement-reduced mortar mixes with an equivalent paste composition [2; 7–9]. In total, four cement-reduced mortars

containing limestone powder and fly ash as well as three conventional reference mortars were tested. The mix design of the mortars is shown in Table 1. In order to investigate the effect of the cement type on sulfate resistance, three normative cements, namely (I) Portland cement (CEM I 32.5 R), (II) Portland-slag cement (CEM II/A-S 52.5 N), and (III) blast furnace slag cement (CEM III/B 42.5 N) were used. The applied limestone powder had a calcium carbonate content of > 98 wt. %, with an average grain size diameter of ~15 µm and a Blaine value of 330 m²/kg. The fly ash had a similar grain size, but a slightly lower Blaine value of 300 m²/kg. In all mixtures the CEN standard reference sand (EN 196-1) with a maximum grain size of 2.0 mm was used. Mixtures Ref I, Ref II and Ref III, made of the respective cement types (I), (II) and (III) represent conventional reference mortars with a water/cement-ratio (w/c) of 0.60. This is the maximum value according to the German standard (DIN EN 206-1/DIN 1045-2) for exposure class XA1 with sulfate concentration in groundwater of 200 < SO_4^{2-} ≤ 600 mg/l. The cement content of these reference mortars was in accordance with EN 196-1. Mixtures Ref II* and Ref III* reflect semi-reference mortars with a water/powder ratio (w/p) of 0.60 and correspondingly higher w/c values of 1.07 and 0.76. The mix designs of the cement-reduced eco-mortars were characterized by a high limestone powder content and a low w/p-ratio of approximately 0.35 (Eco II and Eco III). The percentage of cement reduction in these eco-mortars was up to 35 % compared to the equivalent concretes [2].

Tab.1:
Mix design for the mortar samples

Mix ID.	Unit	Ref I	Ref II	Ref III	Ref II*	Eco II	Ref III*	Eco III / Eco III-28d
Water/cement (w/c)	[-]	0.6	0.6	0.6	1.07	0.74	0.76	0.61
Water/powder (w/p)	[-]	0.6	0.6	0.6	0.6	0.36	0.6	0.35
Cement type	[-]	CEM I 32.5 R	CEM II/A-S 52.5 N	CEM III/B 42.5N	CEM II/A-S 52.5 N		CEM III/B 42.5 N	CEM III/B 42.5 N
Clinker	[g]	450	405	135	262	293	102	112
Slag	[g]	-	45	315	28	32	252	286
Total	[g]	450	450	450	290	325	354	398
Fly ash	[g]		-		80	90	48	55
Limestone powder	[g]		-		80	256	48	236
Water	[g]		270		270	233	270	241
PCE Superplasticizer	[g]	-	-	-	-	2.9	-	1.6
Standard sand 0-2 mm, according to DIN EN 196-1	[g]					1350		

2.2. Casting, curing and test procedure

Mortar specimens - prisms (40×40×160 mm³) and thin prisms (10×40×160 mm³) - were fabricated according to EN 196-1. The mortar samples were demolded after 48 ± 2 hours and subsequently stored in a saturated $Ca(OH)_2$ solution for 14 days at 20 °C. On the basis of the SVA-testing procedure for sulfate resistance used in Germany [10], the specimens were pre-cured 14 days at 20 °C in saturated $Ca(OH)_2$ solution and then divided into two aliquots. Subsequently each of which was stored in 30 g/l Na_2SO_4 and in saturated $Ca(OH)_2$ reference solution at 8 °C for 200 days. Distilled water was used for the preparation of the solutions and the test solutions were renewed regularly every four weeks. During the immersion period, the volume ratio of the sulfate solution to the sample was 6:1. The specimens were placed on plastic spacers about 2.0 cm above the bottom of the tank. In order to study the effect of hydration, the pre-curing time of three specimens of the Eco III was extended to 28

days (named Eco III-28d), followed later by immersion in Na_2SO_4 and $Ca(OH)_2$ solutions at 8 °C as described above. Two measuring steel points were fixed on both sides of the specimens by using a chemically resistant epoxy glue. The strain development of the thin prisms was measured by means of a strain gauge with an accuracy of 0.001 mm/m in two weeks intervals on three samples.

According to the chosen procedure guideline [10], mortars with an expansion ≤ 0.5 mm/m after 91 days indicate a high sulfate resistance. However, the w/c-ratio of the reference mixes with regular cement contents was 0.60, instead of a w/c-ratio of 0.50. This higher w/c-ratio was used to enable a direct comparison to the Eco-mixes. Furthermore, the temperature was set to 8 °C, instead of 20 °C, in order to favor thaumasite sulfate attack. The compressive strength of the mortar prisms was determined after 56 days of storage in accordance with EN 196-1. Visual inspection and subsequent mineralogical and microstructural investigations were conducted on the 200 days immersed mortar prisms.

3. Results

3.1. Visual inspection

Typical appearances of mortar samples stored in 30 g/l Na_2SO_4 solution for 200 days are pictured in Figure 1. In order to evaluate the deterioration level, the samples were divided into four categories reflecting no damage (0), minor damage (Mi), major damage (Ma), and destroyed (D). The Ref II and Ref II* mortar mixes suffered severe damage due to intense sulfate attack and were completely destroyed, while Eco II and Ref I mixes developed a major degree of damage. Ref III and Ref III* showed only some, but rather less pervasive visual cracks on the surface and were therefore classified into the minor damage class. Eco III and Eco III-28d offered no damage, suggesting the highest sulfate resistance.

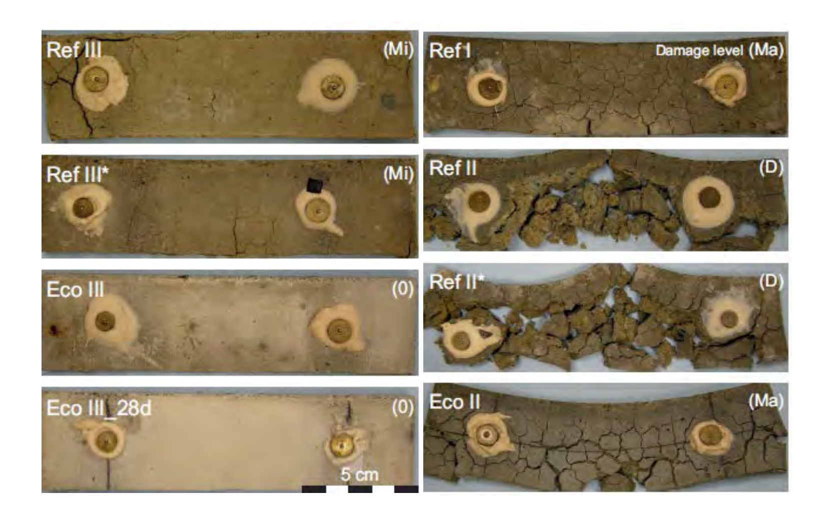


Figure 1: Mortar prisms after 200 days immersed in 30 g/l Na_2SO_4 solution at 8 °C; Damage levels: (0) no visible damage, (Mi) minor damage, (Ma) major damage, (D) destroyed

3.2. Compressive strength

The compressive strength values are presented in Figure 2, which were obtained each after pre-storage in saturated $Ca(OH)_2$ solution and subsequent immersion in a reference $Ca(OH)_2$ solution and sulfate solution Na_2SO_4 for 56 days at 8 °C. After 14 days of pre-storage, the CEM II/A-S-based reference mortar (Ref II) exhibited a compressive strength of 39 N/mm^2 which is significantly higher than that of the CEM I and CEM III-based reference mortars (Ref I and Ref III) with approximately 30-33 N/mm^2.

Considering the constant water content, any reduction of cement content resulted in the reduction of compressive strength. For instance, Ref II* and Ref III* mixes, characterized by a displayed lower compressive strength values of 28-30 N/mm^2 compared to Ref II and Ref III, reflecting the increase of the w/c-ratio from 0.60 to 1.07 and 0.60 to 0.76, respectively. The low w/p-ratio of Eco III as a result of water reduction, resulted in an increase in compressive strength up to 40 N/mm^2 compared to Ref III, in contrary to the behavior of Eco II and the corresponding mix Ref II. Notably, prolonged curing of 28 days (Eco III-28d) strongly increased the compressive strength up to 49 N/mm^2.

As Figure 2 shows, after 56 days of immersion in saturated $Ca(OH)_2$ solution a significant increase in compressive strength was recognized for all mortar mixes. The eco-friendly mixes (Eco II, Eco III and Eco III-28d) exceeded the compressive strength value of their respective reference mortars. However, after 56 days of storage in Na_2SO_4 solution the compressive strength of the mortar mixes decreased up to 7 %, except for Ref I, Ref II and Ref II*, where the compressive strength was slightly improved (Figure 2). The latter mortars correspond the highest damage degree (Figure 1) and the largest expansion rates, as shown below.

The increase of strength between 14 days pre-storage and 56 days storage in $Ca(OH)_2$ solution can be attributed to the proceeding formation of hydrate phases in the matrix. This effect was distinctive for all mortars with latent hydraulic and puzzolane additives like blast furnace slag and fly ash, respectively. After 56 days of sulfate exposure, slight improvement in compressive strength was recognized in some mortars, i.e. Ref I, Ref II and Ref II* (see Figure 2), which was due to the microstructural densification of mortar with development of the expansive products (mainly gypsum and bassanite) [11; 9]. Results revealed that specimens that showed increasing compressive strength values after sulfate exposure exhibited also a higher expansion rate after 56 and 91 days suggesting that initial improvements in strength went along with negative effects of excessive expansion of the alteration products. Consequently the results of the strength measurements after $Ca(OH)_2$ exposure can be used for the characterization of the mechanical mortar properties. However, the strength evolution during sulfate testing did not give reliable information about the resistance.

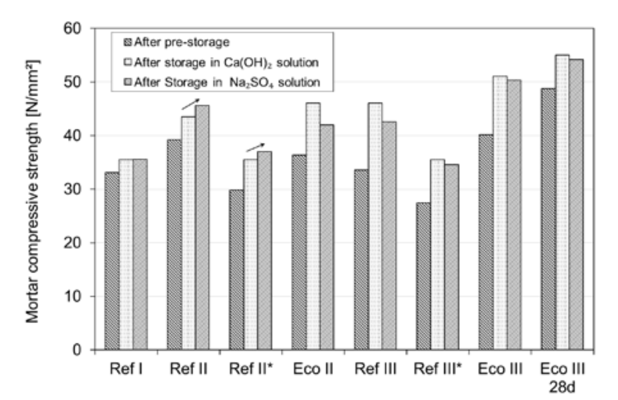


Figure 2: Compressive strength of mortars after 14 days pre-storage in $Ca(OH)_2$ and after 56 days exposure in Na_2SO_4

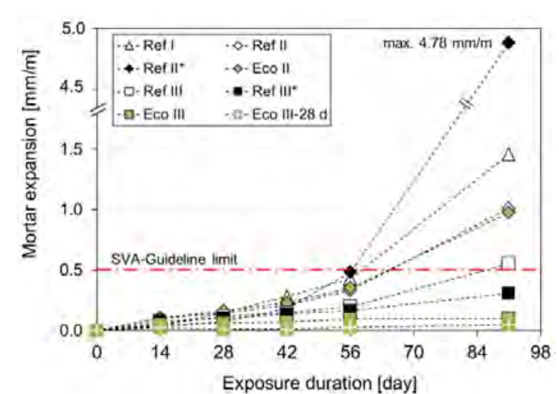


Figure 3: Strain development of mortars during 91 days of exposure at 8° in 30 g/l Na_2SO_4 and $Ca(OH)_2$ solutions

3.3. Strain development

The strain development of the thin prisms obtained over a 91 days period is presented in Figure 3. The strains were determined by subtracting the strain of mortars stored in saturated $Ca(OH)_2$ solution (as control specimens) from those immersed in 30 g/l Na_2SO_4 solution. The mortar samples designed with CEM I 32.5 R and CEM II/A-S 52.5 N showed much higher expansions than the mortars made of CEM III/B 42.5 N. Ref I exhibited the largest expansion of 1.5 mm/m among the reference mixtures whereas Ref II and Ref III expanded 1.0 mm/m and 0.55 mm/m, respectively. Ref II* displayed a drastic elongation of 4.78 mm/m. Surprisingly, Ref III* (0.31 mm/m) exhibited a lower strain than Ref III despite the higher w/c-ratio. The behavior of Eco II was similar to that of Ref II, as seen in the comparable elongation of about 1.0 mm/m. The lowest strain development was recognized in the Eco III and Eco III-28d mortars, as indicated by the low strain values of 0.1 and 0.05 mm/m, respectively. It is considerable that the strain values of all mortars that are based on blast furnace slag cement fulfilled the requirements of the SVA-test limit for sulfate resisting cement (< 0.5 mm/m), notwithstanding their higher w/c-ratio.

Until 56 days of sulfate exposure, all mortar mixes had expansion rates below the guideline limit [10] of 0.5 mm/m (see Figure 3). However, after 56 days a significant expansion was observed for Ref I, Ref II, Ref II* and Eco II mortars. On the other hand, Ref III, Ref III*, Eco III, and Eco III-28d mixes showed no significant expansion until 91 days of exposure. These observations clearly indicate that Portland- and Portland slag cement based mortars were more susceptible to sulfate attack than blast furnace cement-based mortars. Reactive hydration products such as portlandite and calcium aluminate hydrate are much less abundant when using slag and fly ash containing cementitious materials and thus lower the risk of the formation of expansive phases during sulfate attack like gypsum and ettringite [12; 9].

Comparison of results obtained from XRD observations and strain development in Figure 4 reveals a direct correlation between the expansion of the mortars and their corresponding total gains of sulfate mineral phases including gypsum and bassanite. Severe damage and plenty decomposition features such as intense cracking and leaching were evident in some mortars, as seen in the back-scattered electron (BSE) images shown in Figure 5. Since interfacial transition zone or so-called ITZ contains the highest portlandite contents and a higher porosity than the rest of the cement

paste, gypsum was mainly developed in the ITZ between aggregates and matrix (see Figure 5) [12].

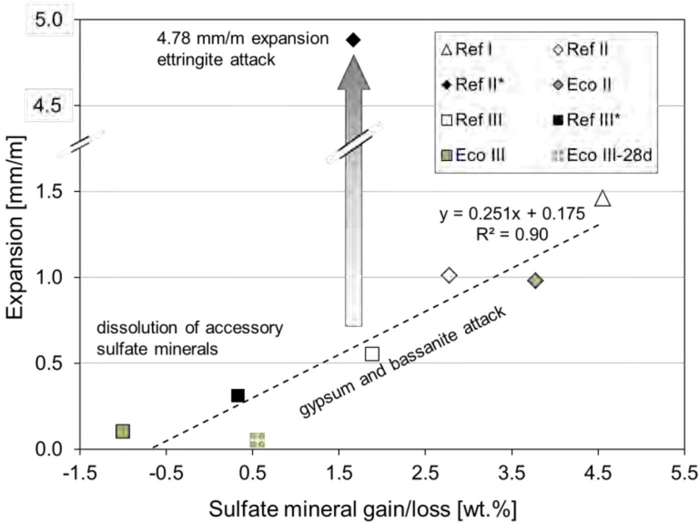


Figure 4: Correlation between maximum expansion and gain or loss of sulfate phases

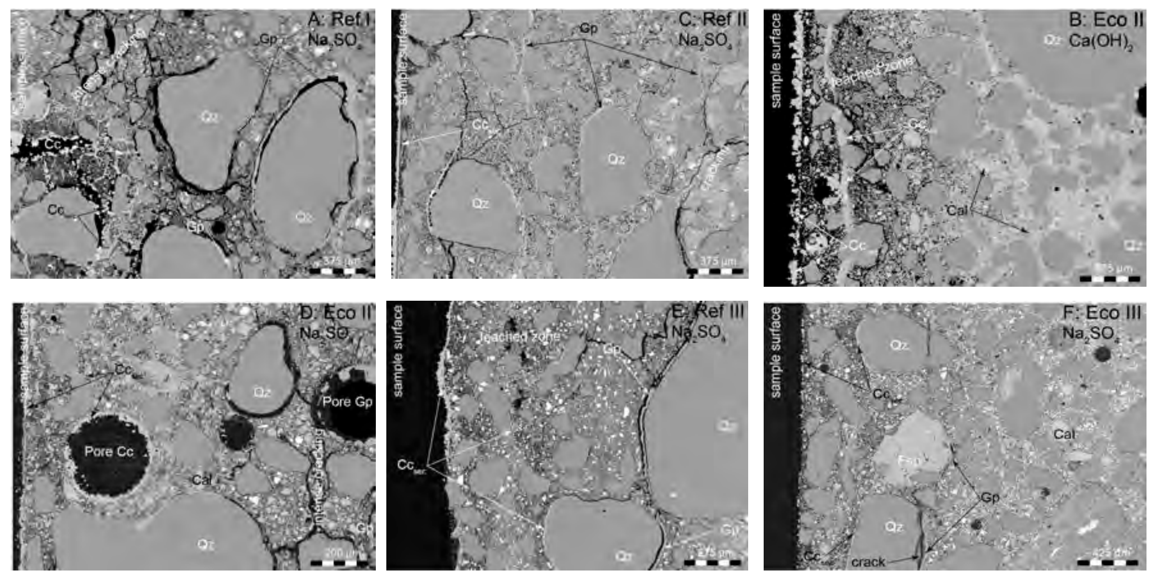


Figure 5: Correlation Back-scattered electron images of Ref I, II, III and Eco II, III obtained after 200 days of exposure in 30 g/l Na_2SO_4 solution

4. Exposure classification and recommendation for application

The tested Portland - and Portland slag cement based mixtures Ref I, Ref II and Ref II* exhibited a generally low resistance against sulfate attack. Thus, the application of these mixtures in highly sulfate loaded environments is expected to be inapplicable. However, the application in low sulfate environments (XA1) with $200 < SO_4^{2-} \leq 600$ mg/l is allowed according to DIN 1045-2/EN 206-1. The cement reduced mortar Eco II had shown a better sulfate resistance than the reference mortar Ref II with w/c = 0.60. According to the equivalent performance concept for concrete properties, a mixture like

Eco II should be acceptable for exposure with slight sulfate attack (XA1), notwithstanding the normative minimum w/c-value of 0.60.

In spite of a higher w/c-ratio than specified by SVA-guideline [10] (w/c = 0.50) Ref III*, Eco III and Eco III-28d have developed less than 0.5 mm/m expansion and thus passed the test. Consequently concretes made of these mortars are suggested to be applicable in environments with moderate sulfate attack (XA2) for $600 < SO_4^{2-} \leq 3000$ mg/l according to DIN 1045-2/EN 206-1. Since the measured expansion rates of Eco III and Eco III-28d were very low, concretes with such a paste composition are probably suitable for concrete structure exposed to severe sulfate attack (XA3) with $3000 < SO_4^{2-} \leq 6000$ mg/l.

5. Conclusion

Based on the findings the following conclusions can be drawn:

- A good correlation between expansion rate and visual damages was observed for all specimens, whereas assessing the damage levels by means of residual compressive strength was not notably beneficial.

- The gain of sulfate phases was directly correlated with the expansion rate for samples that contained gypsum and bassanite. The appearance of both ettringite and gypsum showed a much higher expansion.

- Despite of potentially ideal conditions, no thaumasite was found until 200 days. This is believed to be related mainly to the evolution of the experimental solutions.

- The cement-reduced mortars Eco II and Eco III showed less expansion after 91 days of exposure in 30 g/l sodium sulfate solution compared to their respective reference mortars. However, the expansion rates of blast furnace cement (CEM III/B)-based mortar mixes were significantly lower than Portland cement (CEM I) and Portland slag cement (CEM II/A-S)-based mortars.

- Investigations indicate that eco-friendly concretes with low water and cement clinker but high amount of limestone powder are appropriate for application in environments with low sulfate concentration (XA1 according to DIN 1045-2/EN 206-1). Moreover, the application of concrete Eco III (with CEM III/B) in moderate sulfate environment (XA2) seems to be possible.

References

[1] Humphreys, M.; Mahasenan, M.: *Toward a sustainable cement industry. World Business Council for Sustainable Development* (2002).

[2] Proske, T.; Hainer, S.; Rezvani, M.; Graubner, C.-A.: *Eco-friendly concretes with reduced water and cement contents — Mix design principles and laboratory tests*. Cement and Concrete Research (2013) 51, S. 38–46.

[3] Lothenbach, B.; Scrivener, K.; Hooton, R. D.: *Supplementary cementitious materials*. Cement and Concrete Research. 12 (2011) 41, S. 1244–1256.

[4] Hugot, A.: *Flugaschemarkt der Zukunft*. Flugasche im Beton-Neue Anwendungen, Frankfurt am Main (2008), S. 1–8.
[5] Müller, C.: *Stellung von Zement in der Nachhaltigkeitsbewertun von Gebäuden*. Nachhaltiger Beton, Werkstoff, Konstruktion und Nutzung, Karlsruhe (2012), S. 8–25.
[6] Moir, G. K.; Kelham, S.: *Developments in the manufacture and use of Portland limestone cement*. ACI SP 172 (1997), S. 797–820.
[7] Graubner, C.-A.; Garrecht, H.; Proske, T.; Spitzbarth, R.; Hainer, S.; Morsy, M.: *Ecological concretes for the manufacture of reinforced concrete structural elements - Part 2 - Application-orientated mixture development, concrete characteristics and assessment of sustainability*. Concrete Plant International. 6 (2011), S. 9–24.
[8] Graubner, C.-A.; Garrecht, H.; Proske, T.; Hainer, S.; Jakob, M.: *Stahlbetonbauteile aus Klinkerreduziertem Ökobeton-Technische Innovation zur Realisierung nachhaltiger Betonbauwerke*. Beton- und Stahlbetonbau. 6 (2012), S. 401–413.
[9] Mittermayr, F.; Rezvani, M.; Baldermann, A.; Hainer, S.; Breitenbücher, P.; Juhart, J.; Graubner, C.-A.; Proske, T.: *Sulfate resistance of cement-reduced eco-friendly concretes*. Cement and Concrete Composites (2015) 55, S. 364–373.
[10] Breitenbücher, R.: *Sachstandbericht Sulfatangriff auf Beton*. Beuth Verlag, Berlin, Wien, Zürich, 2006.
[11] Stark, J.; Wicht, B.: *Dauerhaftigkeit von Beton*. Imprint: Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg, 2013.
[12] Bellmann, F.; Stark, J.: *The role of calcium hydroxide in the formation of thaumasite*. Cement and Concrete Research. 10 (2008) 38, S. 1154–1161.

Corresponding author:

Moien Rezvani, M. Sc.
Technische Universität Darmstadt
Institut für Massivbau
Franziska-Braun-Straße 3
64287 Darmstadt, Germany

rezvani@massivbau.tu-darmstadt.de

Volodimir I. Gots, Rayisa F. Runova, Igor I. Rudenko, Oleksandr P. Konstantynovskyi, Oles' V. Lastivka

Effect of calcium sulfate modifications on properties of alkaline cements

1. Indroduction

Use of alkaline cements (AC) based on granulated blast-furnace slag (GBFS) allows to provide high quality, functional and durability materials in the view of efficient use of raw materials and energy supplies. AC were firstly developed by prof. V.D.Gluhovsky [1, 2]. His scientific school continued theoretical investigations [3, 4] by variants of AC's compositions, which underlay to DSTU B V.2.7-181:2009 (National standard of Ukraine) [5].

Use of ordinary portland cement (OPC) as component of AC instead of OPC clinker is problematical because of calcium sulfate (CS) in modification of dehydrate ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) reacts with alkaline components and doesn't take part in cement structurization [6, 7]. The sulfate phases such as arkanite (K_2SO_4), syngenite ($K_2Ca(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$), mirabilite ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) as well as calcium carbonates and calcium silicate hydrates are the result of hydration in this case. Consequences of these reactions are too short setting time and formation of loose, large porous structure of cement stone [8]. However setting of OPC is regulated by adding of CS's different modifications [9].

The purpose of the paper was to investigate the effect of CS in different modifications as additive on structurization and properties of AC to provide wide perspectives of such cements in construction.

2. Experimental program

2.1. Raw Materials

AC of two types were used in investigations:

- Alkaline portland cement – AC type II (clinker – 100 %, sodium silicate pentahydrate ($Na_2O \cdot SiO_2 \cdot 5H_2O$) – 1 – 7 %);
- Alkaline slag portland cement – AC type IV (clinker – 12 – 50 %, GBFS – 50 – 88 %, sodium carbonate ash (Na_2CO_3) – 2.5 – 4.5 %).

Compositions of these cements fit with demands of DSTU B V.2.7-181:2009 and are different by content of GBFS. Specific surface of AC's composition is 450 m^2/kg (on Blaine). These cements were modified by admixtures of sodium lignosulphonate (LST), waterproofing agent based on ethylhydroxysiloxane polymer (WA) and CS in modification of hemihydrate ($CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$), dehydrate ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) and anhydride ($CaSO_4$). WA (0.04 %) was used to intensify of cement grinding and to prevent absorption of air moisture as well as to maintain of cement properties. LST (1 %) was used to ensure of AC's setting time and strength. AC were produced by mixing of clinker, GBFS, CS and alkaline component in laboratory impeller mixer «HOBBORT». Contents of CS and alkaline components were above 100% of aluminosilicate

component mass. Setting time of AC was defined according to standard DSTU EN 196-1:2007 (EN 196-1:2005, IDT). Compressive strength of AC was defined according to standard DSTU EN 196-3:2007 (EN 196-3:2005, IDT). Optimization of AC composition was realized by methods of mathematical experiment planning. The calculations were processed in program Statistica 7.0. Phase composition of hydration products was investigated with X-ray analysis.

2.2. Experimental Process

Two-factor design of experiment was created to investigate the effect of AC's type II composition on it's properties. As variable factors in experiment were used: content of sodium silicate pentahydrate (factor X_1 = 1 – 7 %) (Na_2O equivalent – 0.3 – 2.1 %) and content of CS in hemihydrate modification (factor X_2 = 8 – 12 %).

Three-factor design of experiment was created to investigate the effect of AC's type IV composition on it's properties. As variable factors in experiment were accepted: content of GBFS (factor X_1 = 50 – 88 %), content of sodium carbonate ash (factor X_2 = 2.5 – 4.5 %) (Na_2O equivalent – 1.5 – 2.6 %) and content of CS in hemihydrate modification (factor X_3 = 2.5 – 10.5 %).

Response surfaces of initial setting time (In_{set}), 2 d ($Rcomp_2$) and 28 d ($Rcomp_{28}$) compressive strength were obtained (Fig.1, 2).
Compositions without additive of CS were chosen as reference to estimate effects of CS on AC's properties.

3. Results and discussion

Application of CS in hemihydrate modification in alkaline cements was considered. The effect of AC type II composition on its properties is shown in fig.1.

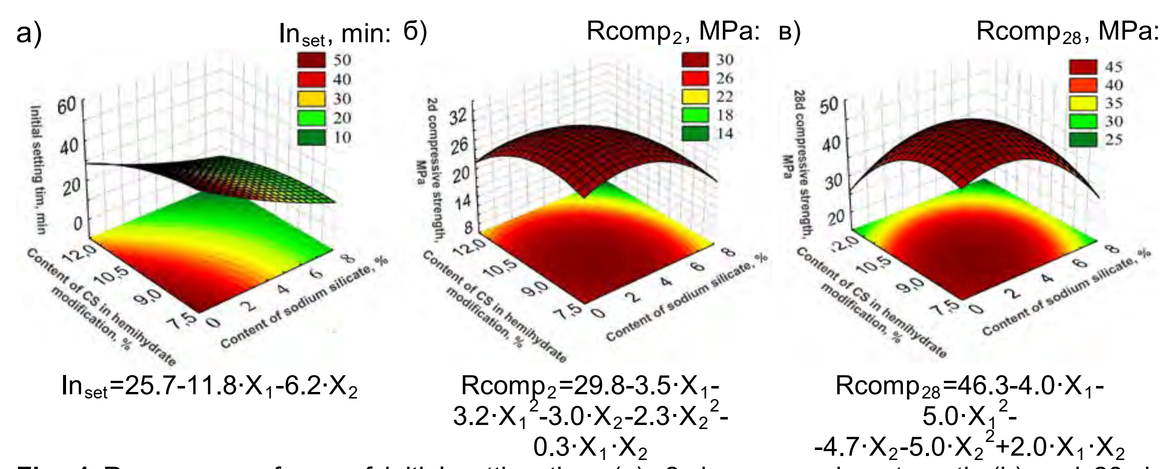


Fig. 1 Response surfaces of initial setting time (a), 2 d compressive strength (b) and 28 d compressive strength (c) of AC type II

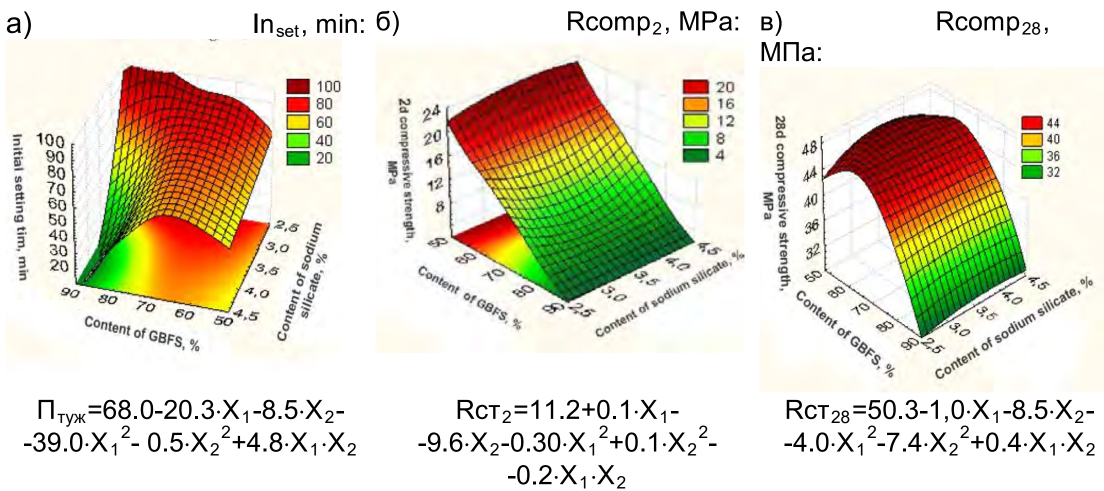
Analysis shows that the limits in content of sodium silicate is 1 % and in content of CS in hemihydrate modification is 8 % for maximizing of initial setting time up to 45 min (Fig.1a).

Increasing of sodium silicate in AC from 1 % up to 7 % and content of CS in hemihydrate modification from 8 % up to 12 % result in shortening of initial setting time from 45 min to 8 min. Moreover, time interval between initial and final setting time is (5 – 6) min when content of sodium silicate is 7 % and CS in hemihydrate modification is (8 – 12) %. Application of AC type II with such setting time is complicated.

Increasing sodium silicate in AC from 1 % up to (2.2 – 2.7) % and CS in hemihydrate modification from 8 % up to (8.7 – 9.2) % cause increase of 2 d and 28 d compressive strength (Fig.1b, 1c). Further increasing of sodium silicate pentahydrate content up to 7 % and CS in hemihydrate modification up to 12 % lead to reduction of AC's strength down to (39 – 46) %.

Compressive strength of AC type II with optimized composition (clinker – 100 %, CS in hemihydrate modification – 9 %, sodium silicate pentahydrate – 2.5 %) exceeds reference AC by 45 % in 2 d and by 14 % in 28 d. Thus differences in strength values of alkaline portland cement with CS and the reference is most essential in early hardening terms.

The effect of AC type IV composition on its properties is shown in fig.2.



$П_{туж}=68.0-20.3\cdot X_1-8.5\cdot X_2-39.0\cdot X_1^2-0.5\cdot X_2^2+4.8\cdot X_1\cdot X_2$

$Rст_2=11.2+0.1\cdot X_1-9.6\cdot X_2-0.30\cdot X_1^2+0.1\cdot X_2^2-0.2\cdot X_1\cdot X_2$

$Rст_{28}=50.3-1,0\cdot X_1-8.5\cdot X_2-4.0\cdot X_1^2-7.4\cdot X_2^2+0.4\cdot X_1\cdot X_2$

Fig. 2 Response surfaces of initial setting time (a), 2 d compressive strength (b) and 28 d compressive strength (c) of AC type IV with $CaSO_4\cdot0,5H_2O$ (6,5 %)

Modification of AC type IV by $CaSO_4\cdot0,5H_2O$ causes prolongation of setting time. The efficiency of this additive in AC depends on content of GBFS and alkaline component agreeably. Initial setting time of AC enlarges from 59 min up to 95 min in comparison with reference without CS (45 – 80 min) at content of CS in hemihydrate modification (6.5 – 10.5) %, GBFS (50 – 69) % and sodium carbonate ash 2.5 % (fig.2a). Initial setting time of AC type IV is (38 – 64) min unlike to the reference (10 – 25) min at content of sodium carbonate ash (3.5 – 4.5) % and content of GBFS (50 – 69) %. Initial setting time of AC decreases down to (10 – 39) min (content of GBFS is 50 %) and down to (2 – 6) min (content of GBFS – 88 %) in comparison with initial setting time of reference compositions, i.e. (14 – 45) min (with 50 % of GBFS) and down to (25 – 110) min (with 88 % of GBFS) at 2.5 % of CS in hemihydrate modification. But 69 % of GBFS enlarges initial setting time up to (40 – 58) min in comparison with initial setting time of cements without CS is (18 – 24) min.

Maximum enlarging of AC's initial setting time both modified with CS (100 min) and reference one (110 min) can be achieved at maximum content of GBFS (88 %). But setting time quickly decrease at increasing up to (3.5 – 4.5) % content of sodium carbonate ash or at reduction of CS in hemihydrate modification down to (2.5 – 6.5) %. At minimum content of GBFS (50 %) in AC with appropriate content of sodium carbonate ash is (2.5 – 4.5) % the maximum values of AC's 2 d compressive strength (21.7 – 23) MPa can be achieved with 10.5 % of CS in hemihydrate modification. These values are higher than obtained 2 d strength for reference composition (20.5 – 21.4 MPa).

At pointed content of CS in hemihydrate modification and with increasing of GBFS content (up to 69 %) 2 d compressive strength of AC decreases down to (8 – 10) MPa. At maximum content of GBFS (88 %) AC's 2 d compressive strength decreases down to (2 – 4) MPa. At content (55 – 70) % of GBFS and (2.5 – 4.5) % of sodium carbonate ash the maximum values of 28 d compressive strength (48 – 52) MPa were achieved, that is higher than reference (39 – 42) MPa. Decreasing of CS in hemihydrate modification from 10.5 % down to 6.5 % causes decrease in 2 d as well as 28 d compressive strength of AC at all mentioned content of GBFS (from 50 % to 88 %). For instance, when content of GBFS is 50 % the 2 d compressive strength of AC is (19 – 21) MPa and the 28 d compressive strength is 44 MPa. At minimum content of CS (2.5 %) and when content of slag is (50 – 88) % the 2 d compressive strength of AC falls down to (4 – 16) MPa and 28 d compressive strength – to (30 – 42) MPa. The results show that practicability application of CS in hemihydrate modification in AC type IV increases proportionally to reduction of GBFS from 88 % to 50 %.

The AC composition (GBFS – 50 %, clinker – 50 %, sodium carbonate ash – 2.5 %, CS in hemihydrate modification – 2.5 %) was chosen according to criterions of setting time, 2 d and 28 d compressive strength. Initial setting time of this composition is 70 min, 2 d compressive strength is 20 MPa and 28 d compressive strength is 49 MPa. Referece AC characterizes by initial setting time 45 min, 2 d compressive strength 18 MPa and 28 d compressive strength 40 MPa. Thus compressive strength of alkaline slag portland cement with additive of CS in hemihydrate modification exceeds reference on 11 % in 2 d and on 23 % in 28 d.

Formation of foresaid AC's properties AC is result of interaction between phases of GBFS and clinker in presence of alkaline component and CS in hemihydrate modification during hydration.

Hydration products of AC type II in system «portland cement clinker – sodium silicate – CS in hemihydrate modification» were determined (fig. 3a, 3b, curves 1, 2).

Feature of AC type II hydration in 2 days (fig. 3a, curve 1) and 28 days (fig. 3b, curve 2) is lack of portlandite unlike to OPC. Hydrosilicates with low basicity CSH(I) ($CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$) (d = 0.98; 0,307; 0,28; 0,2; 0,183; 0,196 nm), xonotlite ($6CaO \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O$) (d = 0,3_07; 0,285; 0,27; 0,236; 0,222; 0,204; 0,198; 0,185; 0,174; 0,160 nm), riversideite ($5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 3H_2O$) (d = 0,552; 0,299; 0,28; 0,194 nm), gyrolite ($2CaO \cdot 3SiO_2 \cdot 2{,}5H_2O$) (d = 0,424; 0,384; 0,336; 0,265; 0,209; 0,188 nm) and hydronepheline (alkaline hydroaluminosilicate) $NaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ (d = 0,76; 0,46; 0,293; 0,284; 0,279; 0,260 nm) also form. Formation of such phases determines increasing strength of cement stone and correlates with previous results [10].

Decreasing basicity of hydrosilicates is accompanied by changes in their morphology from plate-prismatic to fibrous form. Higher tensile strength as well as deformability of mortar (decreasing coefficient elasticity, increasing Poisson's ratio) are results of these changes.

CS in hemihydrate modification unlike to CS in dehydrate modification interacts with tricalcium aluminate (C_3A) but not with alkaline component during hydration. Prolongation of initial setting time is caused by ettringite $3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}3CaSO_4{\cdot}32H_2O$ (d = 0,973; 0,56; 0,388; 0,256; 0,221 nm) layer around C_3A grains. Intensification of early structurization AC type II is confirmed by lack of considerable changes between hydration products after 2 days (fig.1a, curve 1) and after 28 days (fig.1b, curve 1).

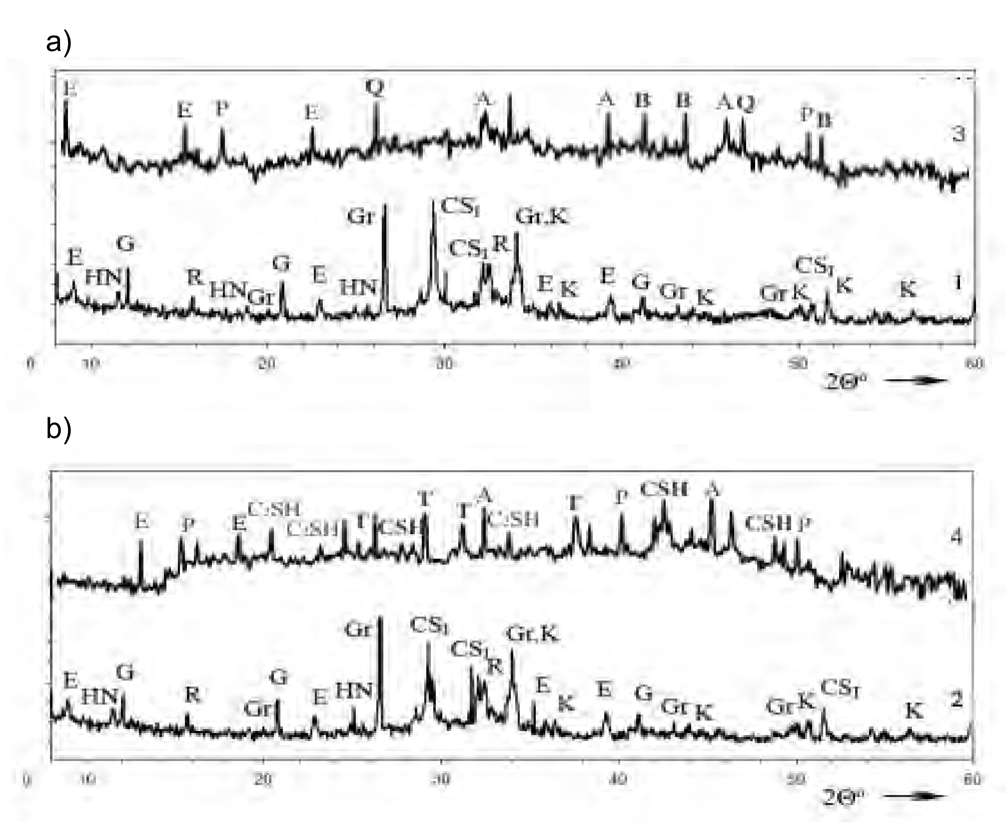


Figure 1. X-Ray pattern of AC hydration products after 2 days (a) and 28 days (b): 1, 2 – type II, 3, 4 – type IV

Legend: CS_I – calcium hydrosilicates CSH(I) ($CaO{\cdot}SiO_2{\cdot}H_2O$), C_2SH – calcium hydrosilicates C_2SH (A) ($2CaO{\cdot}SiO_2{\cdot}H_2O$), K – xonotlite ($6CaO{\cdot}6SiO_2{\cdot}H_2O$), R – riversideite ($5CaO{\cdot}6SiO_2{\cdot}3H_2O$), GR – gyrolite ($2CaO{\cdot}3SiO_2{\cdot}2{,}5H_2O$), HN – hydronepheline ($NaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}2SiO_2{\cdot}2H_2O$), G – CS in dehydrate modification ($CaSO_4{\cdot}2H_2O$), E – Ettringite ($3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}3CaSO_4{\cdot}32H_2O$), P – Portlandite ($Ca(OH)_2$), T – Pectolite ($Na_2O{\cdot}2CaO{\cdot}3SiO_2{\cdot}(OH)$), A – Alite ($3CaO{\cdot}SiO_2$), B – Belite ($2CaO{\cdot}SiO_2$), Q - tricalcium aluminate ($3CaO{\cdot}Al_2O_3$)

The results show that AC type II in system «portland cement clinker – sodium silicate – CS in hemihydrate modification» is characterized by acceptable setting time, quick strength rise, increased early strength.

Hydration products of AC type IV in system «portland cement clinker – GBFS – sodium carbonate ash – CS in hemihydrate modification» were determined as well (fig. 3a, 3b, curves 3, 4). Portlandite $Ca(OH)_2$ (d = 0,493; 0,263; 0,179 nm), ettringite $3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}3CaSO_4{\cdot}32H_2O$ (d = 0,973; 0,561; 0,388 nm) and unreacted clinker

minerals are main hydration products of this type of cement. Formation of such phases as well as lack of exchange reaction between CS and alkaline component determines prolonged setting time and increasing strength of cement. Poorly crystallized calcium hydrosilicates C_2SH (A) ($2CaO{\cdot}SiO_2{\cdot}H_2O$) (d = 0,422; 0,350; 0,256 нм), calcium hydrosilicates CSH (I) ($CaO{\cdot}SiO_2{\cdot}H_2O$) (d = 0,296 0,210; 0,183 nm) as well as pectolite $Na_2O{\cdot}2CaO{\cdot}3SiO_2{\cdot}(OH)$ (d = 0,328; 0,289; 0,231 nm), ettringite $3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}3CaSO_4{\cdot}32H_2O$ (d = 0,973; 0,56; 0,388; 0,256; 0,221 nm) can be identified after 28 days [11].

Formation of alkaline hydroaluminosilicates is more typical during hydration of AC type II whereas formation of mixed alkaline-alkaline-earth hydroaluminosilicates is more probable during hydration of AC type IV. But the presented results show formation of hydronepheline ($NaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}2SiO_2{\cdot}2H_2O$) during hydration of AC type II and formation of pectolite ($Na_2O{\cdot}2CaO{\cdot}3SiO_2{\cdot}OH$) during hydration of AC type IV. This contradiction can be explained by different nature of alkaline component: sodium silicate pentahydrate was used in AC type II composition whereas sodium carbonate ash was the component of AC type IV.

Other modifications of CS, except hemihydrate, significantly worsen the properties of AC type IV. Setting time of AC type IV reduces to (8 – 38) min when CS is used in dehydrate modification (from 2.5 % to 10.5 %). Such decreasing is explained by exchange reaction between CS and sodium carbonate ash, which result in formation of thenardite (Na_2SO_4) at early term of hydration. Presence of CS in dehydrate modification in AC type IV decreases its 28 d compressive strength (down to (22 – 28.1) MPa. Modification of AC type IV by CS in modification of anhydride reduces setting time of cement system to (8 – 17) min and decreases 2 d compressive strength to (5.5 – 7) MPa and 28 d compressive strength (16 – 17.5 MPa). Shortening of setting time can be explained by formation of mirabilite ($Na_2SO_4{\cdot}10H_2O$). Surface of AC samples modified by CS in modification of anhydrite was covered with cracks. Decreasing of strength and destruction of structure can be explained by formation of secondary ettringite ($3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}3CaSO_4{\cdot}32H_2O$) in cement stone.

4. Conclusions

1. Principal possibility of enhancement AC’s properties by reasoned choice of CS modification as additive was shown. Modification of AC by CS in hemihydrate modification allows enlarging field for application of these cements, for instant, in building mortars and concretes with high early strength.

2. Efficient content of CS in hemihydrate modification depends on composition of AC and decreases with increasing GBFS’s content accompanied by growing significance of alkaline component.

3. AC type II in system «portland cement clinker – sodium silicate – CS in hemihydrate modification» is characterized by acceptable setting time, intensive strength rise and improved early strength. These characteristics are caused by phase composition and morphology of hydrated products.

4. AC type IV in system «GBFS – portland cement clinker – sodium carbonate ash – CS in hemihydrate modification» is characterized by shortened setting time and higher

strength due to features of hydration products and lack of exchange reaction between CS and alkaline component.

References

[1] Glukhovsky, V., Rostovskaya, G.; Rumina, G.: *High strength slag-alkali cement*, 7th Int. Congr. on the Chemistry of Cements, Paris (1980), vol.III, S. 164-168

[2] Gluhovsky, V.: *Alcaline and alcalaine-alkaline-earth hydraulic binders and concretes*, 1979

[3] Krivenko, P: *Alkali-activated cements, concretes and structure: 50 years of theory and practice,* Proc. of the Symposium “Breakthrough innovations in non-traditional cements”, Eindhoven (2008), S. 27-56

[4] Krivenko, P.: *Alkali-activated alumosilicates: past, present and future*, Proc. of the 4-th Meeting on Chemistry and Life, Brno University of Technology, Brno (2008), S. 1-5

[5] DSTU B V.2.7-181:2009: *Alkaline cements. Technical conditions*

[6] Shpinova, L., Sanitskyi, M., Shyiko O., Ivanova M.: *Portland cement without gypsum with potash admixtures*, Concrete and reinforced concrete (1988), S. 21-23

[7] Shpinova, L., Sanitskyi, M., Shyiko, O., Kostjuk, P.: *Effectiveness of ordinary and non-gypsum Portland cement using with potash admixture*, Building and architecture (1985), S. 65-69

[8] Sanitskyi, M., Sobol, H., Shevchuk, G., Loskutov, Yu.: Effective non-gypsum quick-hardening Portland cement, Cement (1989), S. 16-17

[9] EN197-1:2000: *Cement - Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements*

[10] Krivenko P.V., Petropavlovskii O.N., Blazhis A.R.: *Super quick hardening alkali-activaed cements*, First Intern. Conf. on Advances of Chemically-activated Materials (CAM’ 2010 - China), Jinan, Shandong, China, S. 79-86

[11] Lastivka O.V. *Modificated concerts based on alkaline slag portland cement in monolith building*, PhD thesis (Eng), Kyiv (2015)

Autors:

Prof., DSc (Eng) Rayisa F.Runova
Prof., DSc (Eng) Volodimir I. Gots
PhD (Eng), Senior Scientist Igor I. Rudenko
PhD (Eng), senior lecturer Olexandr P. Konstantynovskyi
PhD (Eng), assistant Oles’ V. Lastivka

pavlo.kryvenko@gmail.com

V.D.Glukhovsky Scientific Research Institute for Binders and Materials
Kiev National University of Civil Engineering and Architecture
Povitroflotsky prospect, 31
Kiev 03680 Ukraine

Vitaliy V. Skorik, Igor I. Rudenko

Regulation of rheological properties of grouting mortars based on alkaline cement with polyols

1. Introduction

Development of new oil and gas fields and enhancement of their efficiency are the important tasks for energy industry. Every year growing volume of drilling operations requires investigations in new, more technological plugging materials. Especially important task is to develop high-quality oil-materials, ensuring tightness of annular space and productivity of wells, protection of natural resources and ecology safety. The features of alkaline cements, i.e. composition o hydration products, their reduced basicity, type of chemical bonds in them, morphology of crystals, type of structure, condensation degree of silica tetrahedra in the structure, crystallization degree of hydrate formations, their much lower solubility that determines more efficient application of alkali-containing systems in comparison with ones based on clinker cements in building materials for varying conditions, such as oil-materials [1].

For example, in present market needs grouting mortar to meet following requirements: density (ρ) - no more than 1.4 g/cm^3, flowability (F) - at least 240 mm, water loss (WL) - not more than 4 ml, end of setting time (at t = 22 ºC) - within 20 hours, flexural strength (R_f) after 2 d at t = 40 ºC - at least 2 MPa, at t = 22 ºC - at least 0.7 MPa; plastic viscosity (PV) at t = 75 ºC - less than 20 P, dynamic shear stress (DSS) at t = 75 ºC - less than 5 Pa. In this regard, the main problem is to find the complete decision on the following tasks [2]: lower viscosity cement-water suspensions to improve technological and service characteristics of grouting mortar.

It is possible to obtain grouting mortar based on alkaline cements, e.g. alkaline slag cement [3]. The influence of type and content of alkaline and aluminosilicate component on rheological and physical-mechanical properties of such alkaline grouting mortar (AGM) was shown [4].

Regulation of rheological characteristics while providing the set of physical-mechanical properties become complicated problem especially for lightweight AGM because of high sensitivity of alkaline cements to W/C ratio [5, 6]. Thus it is necessary to use surfactants to modify properties of AGM.

Methods to improve consistency of fresh concrete based on alkaline cements were studied in [7, 8]. It was shown that application of traditional plasticizers in high alkaline medium (pH = 12 ... 14) is complicated due to their structural instability. In paper [9] it was shown that polyols are effective surfactants to increase consistency and maintaining it over time for alkaline cement systems with pH > 13, because such organic compounds are stronger acids than monohydric alcohols and form salts not only in reactions with active metals, but also with their hydroxides. Besides, the reaction between sodium hydroxide and polyols can be accelerated in presence of other surfactants with appropriate nature of the main active ingredient [10]. Studies [11, 12] shown the principal possibility of plasticizing of concrete based on alkaline cements

with polyols due to formation of such surfactants as alcoholates of alkaline and alkali-earth metals during hydration. It was patented also plasticized alkaline cement for concretes and mortars, comprising hydrophobic surfactant and plasticizer (e.g. alkaline lignosulphonate), and is different from the known cements by presence of polyol [13].

The purpose of this study was to identify the features of rheological properties of AGM modified with polyols.

2. Experimental program

2.1. Raw Materials

Alkaline cement type I up to national standard of Ukraine (DSTU B V.2.7-181:2009) was used. As the main component of cement it was used granulated blast-furnace slag (GBFS) with 61.5% of glass phase, specific surface area was 450 m^2/kg (by Blaine). Average chemical composition of GBFS is given in table 1. Pre-optimized alkaline component of the cement contained mixture of soda ash technical (Na_2CO_3) and sodium metasilicate pentahydrate ($Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$) – 1.67 % and 3.33 % by weight of mineral component of cement, respectively. Optimal content of bentonite clay as water-holding additive was accepted as 6 % and slaked lime as additive for shortening of setting time – 8 %. Ethylene glycol ($C_2H_6O_2$) as 2-atomic polyol, glycerol ($C_3H_8O_3$) as 3-atomic polyol and sorbitol ($C_6H_{14}O_6$) as 6-atomic polyol were used as admixtures.

Tab. 1:
Chemical compositions of GBFS

Content of oxides, %								
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	SO_3
37.80	5.34	0.76	0.10	5.32	46.20	1.72	0.40	0.05

2.2. Experimental Process

Effects of polyols on rheological properties of AGM (PV - plastic viscosity, DSS - dynamic shear stress and SSS - static shear stress) were investigated using rotary viscometer and atmospheric consistometer according to method ISO 10426-2: 2003. Setting time was determined according to EN 196-3.

3. Results and discussion

Analysis of AGM's rheological properties ensures plasticizing effect of polyols by values of DSS and SSS. The notional value of PV characterizes the viscous resistance to flow of grouting mortar. DSS indirectly characterizes strength resistance of grouting mortar to flow or in other words, determines strength of coagulation structure that must be destroied in order to ensure the flow. DSS and SSS are independent from shearing stresses (pressure of pumping). The greatest impact on reducing of PV (Fig. 1) and DSS (Fig. 2) is provided by sorbitol. Whereas the mentioned rheological properties remain unchanged with increasing temperature from t = 22 ºC to t = 75 ºC, indicating high retardant effect of this polyol.

Instead, ethylene glycol and glycerol provide almost identical to sorbitol impact on PV and DSS only at t = 22 ºC. At elevated temperatures up to t = 75 ºC values of PV increased 1.5 ... 2 times using glycerol and 2.5 ... 3 times using ethylene glycol (Fig. 1). A similar effect is provided by polyols on DSS (Fig. 2).

Thus efficiency of polyols in AGM increases with growth in number of OH groups in the molecule. Accordingly, it can be assumed that the feasibility of additional surfactants (e.g. lignosulphonate) will be higher with decrease of OH groups in polyol molecule.

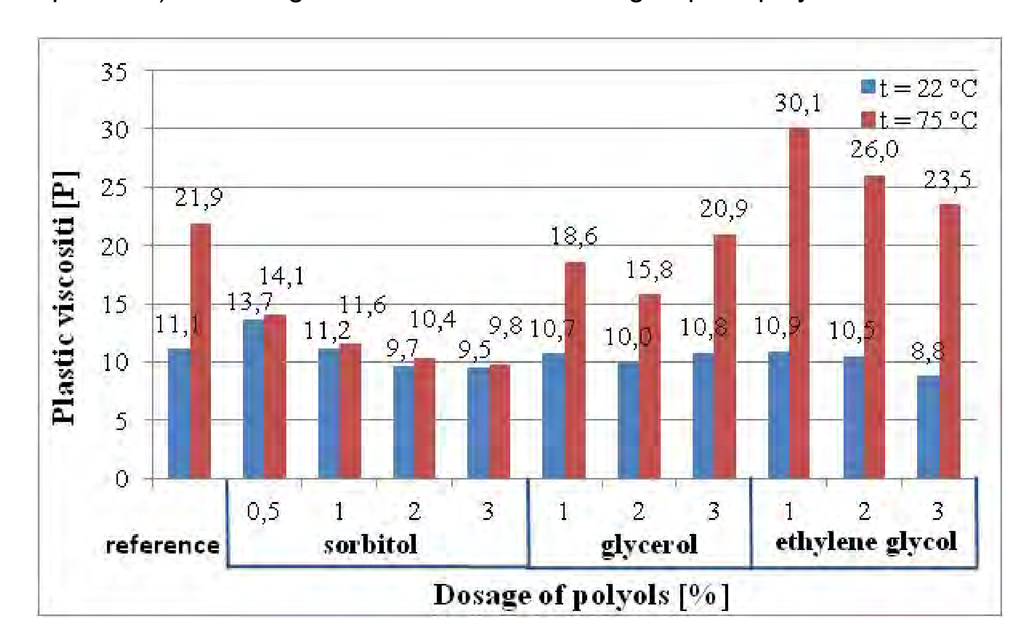


Fig 1: Effect of polyols on plastic viscosity of AGM depending on temperature

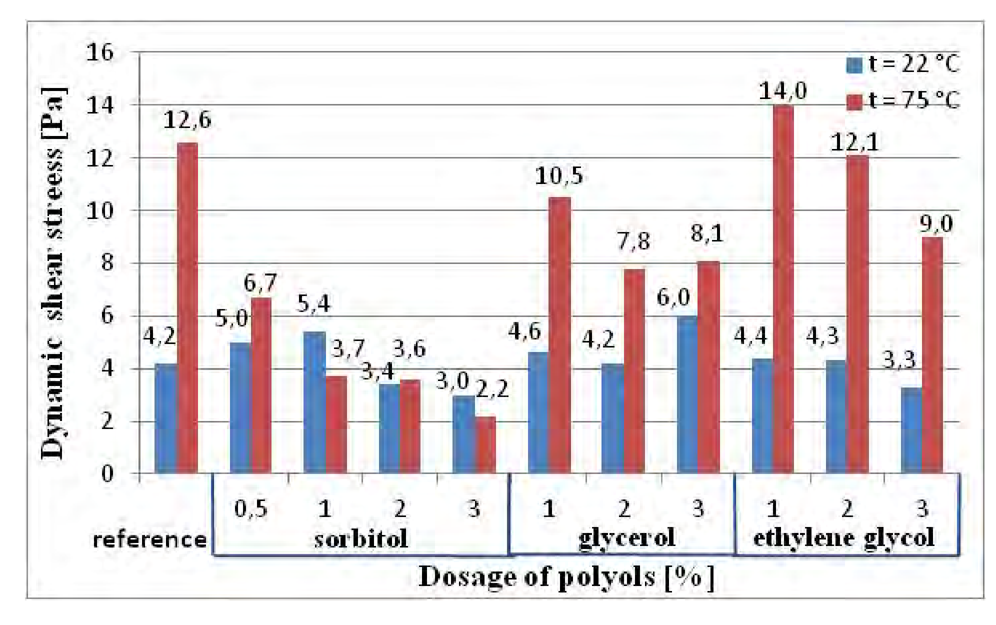
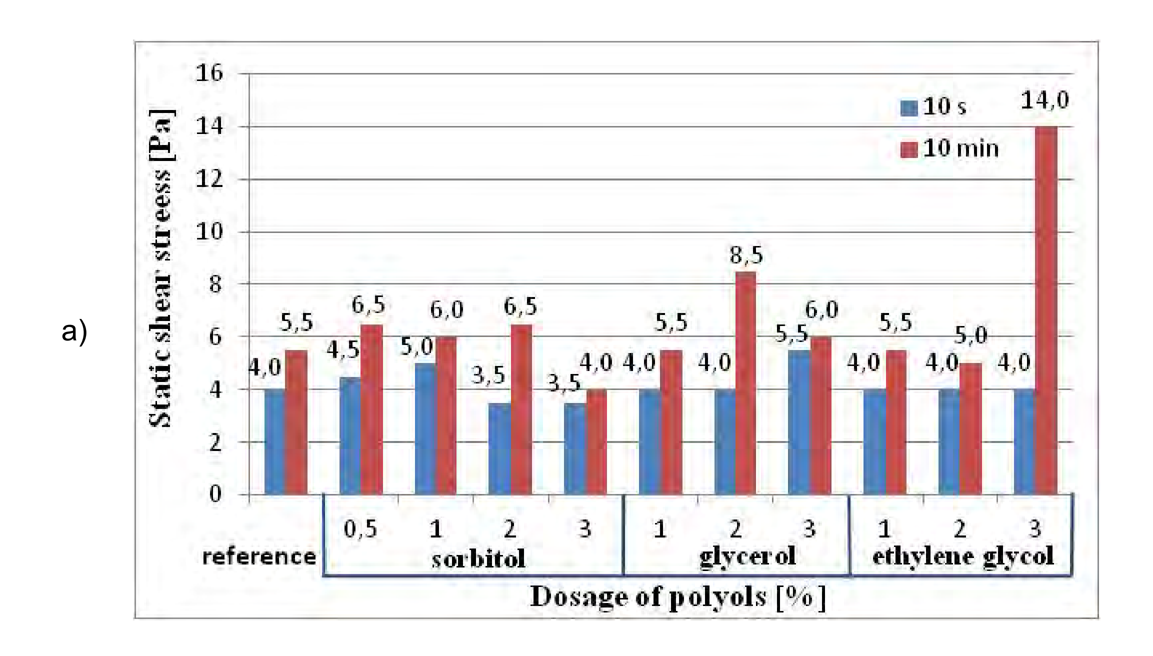


Fig 2: Effect of polyols on dynamic shear stress of AGM depending on temperature

Data on Figure 3 confirm reduction of surface tension at solid-liquid interface in AGM modified with polyols, which reduces ability of AGM to form thixotropic body and is characterized by reduction of SSS.

a)



b)

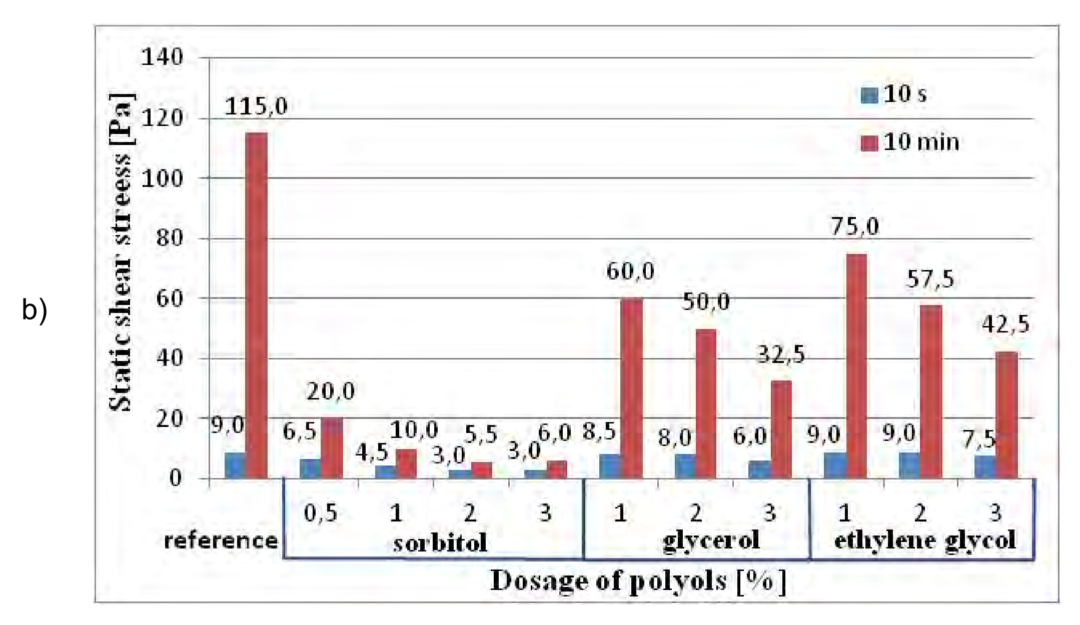


Fig 3: Effect of polyols on static shear stress of AGM over time depending on temperature: a) t = 22 ºC, b) t = 75 ºC

SSS determines minimum value of shearing stress, which causes destruction of AGM's structure at rest. SSS characterizes the strength of thixotropic structure and intensity of structure formation. Adjustability of this parameter is important for technology of wells cementing, namely to transmit pressure from the upper layer of the mortar to underlayer. Especially noticeable reduction of SSS can be observed while modification of AGM with sorbitol. Thus, when the temperature rise to t = 75 ^{0}C SSS decreases from 18 Pa to 6 … 13 Pa after ten seconds and from 230 Pa to 12

… 40 Pa after ten minutes, that is the smallest among the values provided due to polyols.

Application of polyols also allows to control setting time of AGM. The most effective for this case among tested polyols is sorbitol, which causes extension of initial setting time from 30 min to 95 min and final setting time from 45 min to 230 min. It should also be noted that effect of sorbitol is directly proportional to its dosage, while setting time of AGM modified with ethylene glycol or glycerol remain unchanged even at maintained concentrations.

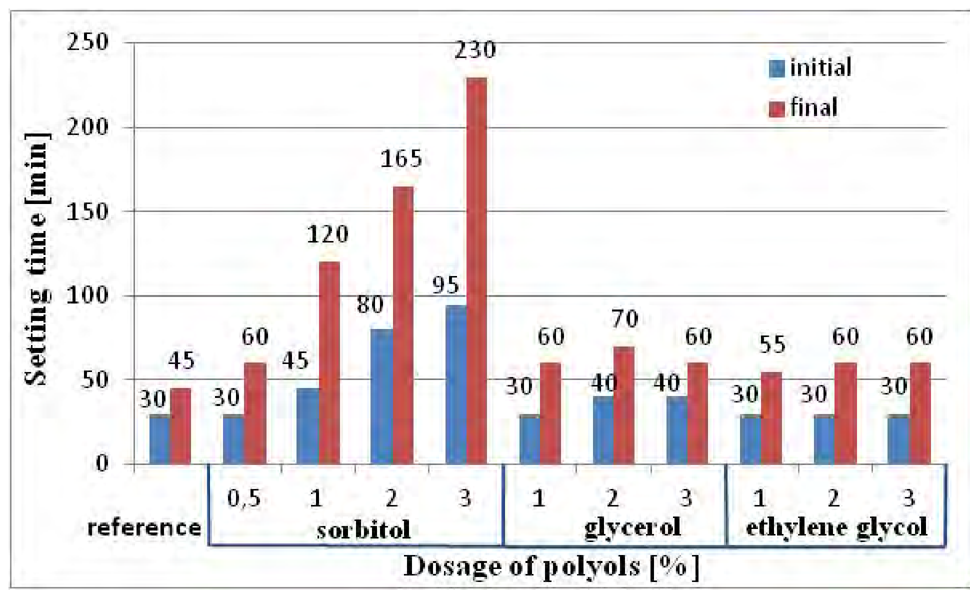


Fig 4: Effect of polyols on setting time of AGM (t = 75 ºC)

Conclusion

It was shown ability to adjust rheological properties of AGM by application of polyols as chemical admixtures, which determine reduction of plastic viscosity reduction, static and dynamic shear stress in the temperature range 20 ... 75 ºC. These substances act as plasticizers, which retard structure formation of AGM. Effectiveness of polyols increases with growth number of hydroxyl groups in molecule, i.e. with increasing acid properties and molecular weight.

References

[1] Krivenko, P.V.; Pushkareva, E.K.; Gots, V.I.: *Alkali-activated Cements and concretes - the Future of Construction Industry*, Intern IX. Scientific and practical. Conf. "Days of modern concrete", Zaporozhye, 2010, P. 77-86

[2] Batrakov, V.G.: *Modified Concretes. Theory and Practice,* 2-nd ed., Moscow, Technoprojekt Publishing,1998

[3] Azimov, A.A.: *Features of hardening alkaline slag fine concretes and grouting mortars at raised temperatures and pressures*, Thesis (PhD), Kiev National University of Civil Engineering and Architecture, 1983

[4] Mamatkulov, A.M.: *Lightweight alkaline slag grouting mortars*, Thesis (PhD), Kiev National University of Civil Engineering and Architecture, 2000

[5] Krivenko, P.V.; Petropavlovsky O.M.; Voznyuk, G.V.; Pushkar, V.I. *Evaluation of commercial alkali cement in concrete*, Periodical "Construction materials, products and sanitary equipment" 35, Kiev, 2010, P. 14-18

[6] Krivenko, P.V.; Petropavlovsky, O.M.; Voznyuk, G.V.; Pushkar, V.I.: *Modern alkaline slag cements and management of their properties*, Periodical Scientific and Engineering Coll. “Construction materials and sanitary equipment”, Kiev, 2008, P. 63-68

[7] Krivenko, P.V.; Guziy, S.G.; Petropavlovsky O.M.; Gelevera, O.G.: *Use of the admixture "RELAXOL" for improving rheological properties and workability of the slag alkaline concrete,* X. Int. Conference Durable and Safe Road Pavements, Kielce, Poland, 2004, P. 83-89

[8] Krivenko, P.V.; Guziy, S.G.; Petropavlovsky O.M.: *Effect of admixtures of the "RELAXOL" type on physical-mechanical properties of the slag alkaline cements and concretes,* Chemical and mineral additives in concrete, Kharkov, P. 207-214

[9] Collepardi, M.; Grossi, G.; Pellizon, Birelli M.; Ventura, G.: *Influence of D-sorbitol on the properties of binders to immobilize acid nuclear wastes,* 8-th CANMET/ACI Int.Conf. on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Sorrento (Italy), 2006, P. 525-531

[10] US Patent #4.267.396 *Production of sodium and potassium alkoxides*

[11] Rudenko, I.I.; Gerhalo, A.O.; Skorik, V.V.: *The theoretical possibility of plasticizing shlakoluzhnyh concrete additives based on polyhydric alcohols,* Periodical of Odessa State Academy of Construction and Architecture, Vol. 39, Part 2, Odessa, 2010, P. 198-205

[12] Rudenko, I.I.; Gerhalo, A.O.; Skorik, V.V.: *The admixture of complex action for alkaline cements,* Periodical "Construction materials, products and sanitary equipment" 38, Kiev, 2010, P. 37-42

[13] Krivenko, P.V., Runova, R.F., Rudenko, I.I.; Gerhalo, A.O.; Skorik, V.V.: UA Patent # 82216 *Plasticized alkaline cement for concretes and mortars*

Afflerbach, S., Pritzel, C., Görtz B., Trettin, R.

Reaktionen im Kalkkreislauf unter dem Blickwinkel der thermochemischen Speicherung von Energie

1. Einleitung

Der prognostizierte Klimawandel und die sich daraus ergebenden negativen Konsequenzen für die Entwicklung der Ökosysteme der Erde sowie das vorausgesagte Versiegen fossiler Brennstoffe bei gleichzeitig steigendem Energiebedarf haben in den letzten Jahren zu einem vermehrten Bedarf der Nutzbarmachung alternativer Energiequellen geführt. Eng assoziiert an die Erschließung alternativer Energien ist auch deren effiziente Nutzung, wofür die Speicherung überschüssiger Energie und deren bedarfsorientierte Wiederfreisetzung eine Grundvoraussetzung darstellt. Eine sich heutzutage bereits in Gebrauch befindliche Technik zur Nutzbarmachung der täglich auf die Erdoberfläche eingestrahlten Sonnenenergie stellen die sog. Solarthermischen Kraftwerke (CSP) dar. Diese Kraftwerke nutzen die Wärmestrahlung der Sonne als primäre Energiequelle für die Produktion von Wasserdampf, welcher mit Hilfe einer Dampfturbine und eines Generators zur Verstromung eingesetzt werden kann. Hierbei nimmt die Speicherung der gewonnenen thermischen Energie eine Schlüsselstellung ein. Dabei sollen während der täglichen Sonneneinstrahlung gewonnene Energieüberschüsse für den späteren Bedarf bewahrt werden, um so den Bedarf und die Bereitstellung der Energie in Einklang zu bringen: Dies soll die Effizienz solcher Kraftwerke steigern bzw. die praktische Nutzbarkeit und Rentabilität der Anlagen gewährleisten. Die thermische Energiespeicherung ist weiterhin auch für Regionen mit niedriger Sonnendirekteinstrahlung lohnenswert. Ein Beispiel ist die Umwandlung von industrieller Abwärme in Nutzenergie, welche ein hohes Potenzial für die Steigerung der Energieeffizienz birgt.
Materialien, die in der Lage sind thermische Energie zu speichern, werden nach dem Prinzip der Speicherung in sensible, latente und thermochemische Speichermaterialien eingeteilt, worunter die thermochemischen Speichermaterialien im Vergleich zwar die höchste Speicherkapazität, jedoch gegenwärtig den niedrigsten Stand der Forschung haben [1]. Ein Beispiel für eine zur thermochemischen Energiespeicherung geeignete reversible Reaktion aus der Klasse der Dehydratationsreaktionen von Metallhydroxiden ist die Hydratation von Calciumoxid (Entladevorgang) bzw. Dehydratation von Calciumhydroxid (Ladevorgang). Das Reaktionssystem hat bei einem Wasserdampfpartialdruck von 1 bar eine Gleichgewichtstemperatur von 521 °C [2]:

$$CaO + H_2O \leftrightarrows Ca(OH)_2 + \Delta H$$

Aus der Klasse der Decarboxylierungsreaktionen von Metallcarbonaten ist das Reaktionssystem $CaO / CaCO_3$ zur thermochemischen Speicherung von Energie in einem Gleichgewichtstemperaturbereich von 850 °C – 950 °C bekannt [2]:

$$CaO + CO_2 \leftrightarrows CaCO_3 + \Delta H$$

Bisher sind diese aus dem Kalkkreislauf bekannten Reaktionen vor allem wegen ihrer Relevanz für die Anwendung in carbonatischen Bindemitteln untersucht worden.

Im Falle der Anwendung als thermochemische Speichermaterialien ergeben sich jedoch weitere Fragestellungen hinsichtlich der etwaigen Veränderung der Partikelmorphologie und Partikelgrößeverteilung der kohäsiven Pulver und damit einhergehender Änderung thermophysikalischer Eigenschaften über eine Vielzahl von Reaktionszyklen. In diesem Zusammenhang sind insbesondere die während der wiederholten Dehydratation und Hydratation (thermische Zyklierung) ablaufenden Phasenumwandlungen und die damit verbundenen Prozesse von Keimbildung- und Keimwachstum relevante Faktoren für die Größenverteilung, die spezifische Oberfläche sowie für die Morphologie der Primärpartikel. Für die Energiespeicherung ist es dabei von besonderer Bedeutung gleichbleibende thermophysikalische Eigenschaften der Schüttung des Materials in einem Reaktor während der zyklischen Lade- und Entladereaktionen zu erreichen. Dadurch kann bei jedem Reaktionszyklus unter den gegebenen Bedingungen von Druck und Temperatur ein vollständiger Umsatz gewährleistet werden [3]. Vor allem die Tendenz des schlecht fließfähigen $Ca(OH)_2$-Pulvers zur Agglomeration erweist sich bei bestimmten Betriebsweisen thermochemischer Reaktoren als reaktionsverzögernd [4]. Bisher wurde zwar die Hydratation von Brandkalk im Hinblick auf die Anwendung in carbonatischen Bindemitteln schon umfassend beschrieben [5, 6, 7], jedoch fehlt eine für die Anwendung als thermochemisches Speichermaterial relevante Untersuchung der Vorgänge bei vielfacher thermischer Zyklierung, bzw. der dabei stattfindenden morphologischen Veränderungen der Partikel.

2. Versuchsdurchführung

2.1. Ausgangsmaterial

Die bei der Zyklierung des Speichermaterials ablaufenden Vorgänge wurden unter Verwendung von natürlichen, rhomboedrischen Calcit- sowie auch von synthetischen, hexagonal prismatischen Portlandit-Kristallen untersucht. Die Portlandit Kristalle wurden per Diffusion in wässriger Lösung aus Kaliumhydroxid und Calciumchlorid synthetisiert [8].

2.2. Experimentelle Vorgehensweise

In der vorliegenden Arbeit wurde die Auswirkung der wiederholten Zyklierung von Portlandit sowie Calcit auf die Kristallmorphologie mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. In einem ersten Schritt wurde ein Messprogramm entwickelt, mit welchem in der Simultanen Thermischen Analyse (STA) die wiederholte Dehydratation und Hydratation von Calcit und Portlandit durchgeführt werden konnte. Die Calcit bzw. Portlandit Kristalle wurden dabei jeweils in einem Platin-Tiegel mit einem Durchmesser von 5 mm zwischen 170 °C und 725 °C zykliert (Abb.1), wobei als Reaktionsgas kontinuierlich Wasserdampf mit einem Partialdruck von 130 mbar in einem Gemisch aus Argon und Stickstoff als Trägergas über das Probenmaterial geleitet wurde. Im Falle von Calcit wurde zuvor noch ein isothermes Segment bei einer Temperatur von 900 °C zur Decarboxylierung programmiert. Nach jeweils 10 Reaktionszyklen wurde das Probenmaterial entnommen und rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Dabei wurde die Morphologie der zyklierten Proben mit der Morphologie der unzyklierten Ausgangsstoffe verglichen. Die Dilatation von Calcit während der Decarboxylierung wurde an den drei Spaltebenen mit {hkl} gleich {101}, {1-1-1} und {01-1} bestimmt. Weiterhin wurde die Dilatation von Portlandit während der Dehydratation und einer anschließenden Hydratation parallel zur c-Achse untersucht.

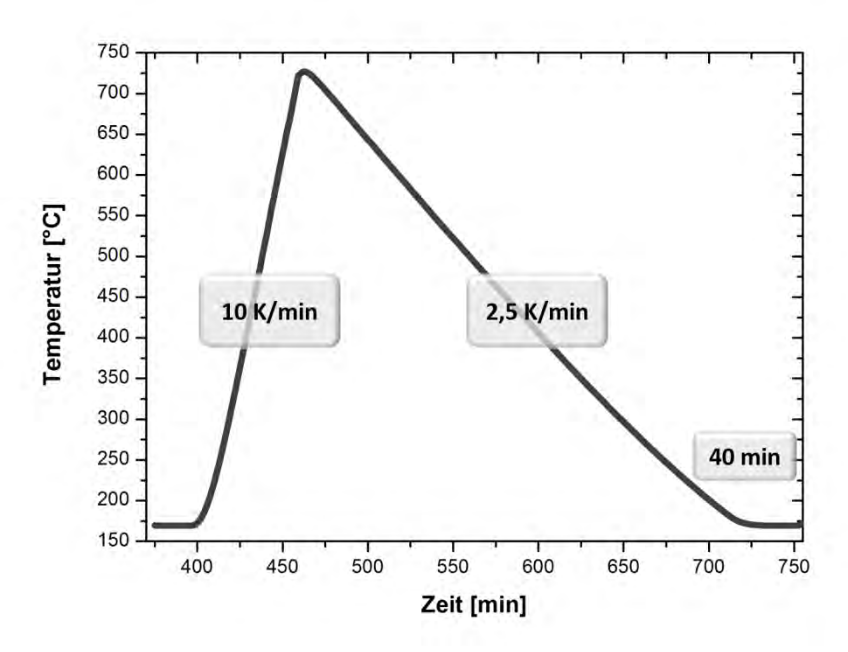


Abb.1: Temperaturprogramm eines Reaktionszykluses zur wiederholten Simultanen Thermischen Analyse der Dehydratation und Hydratation von Calcit bzw. Portlandit mit Heiz- bzw. Kühlraten und Isothermendauer.

3. Ergebnisse und Diskussion

Die typisch rhomboedrische Erscheinungsform des trigonalen Ausgangsmaterials Calcit ist in Abb.2 dargestellt.

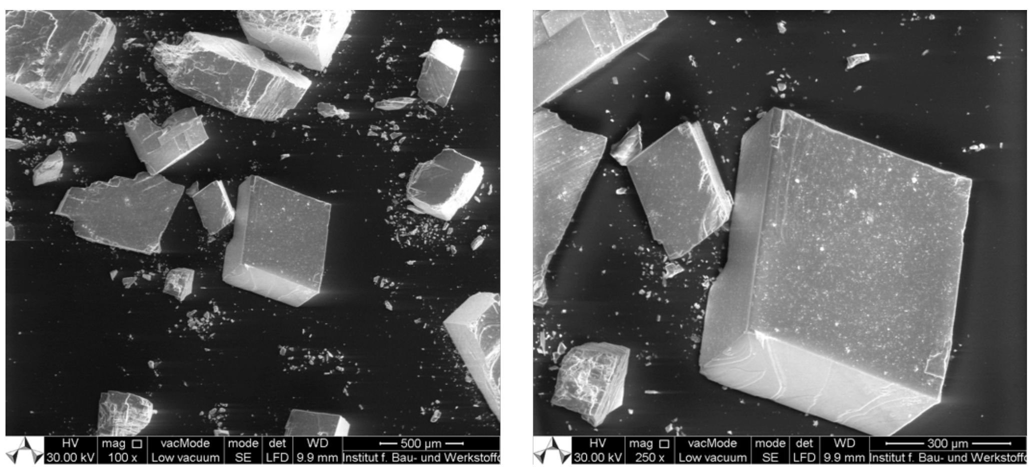
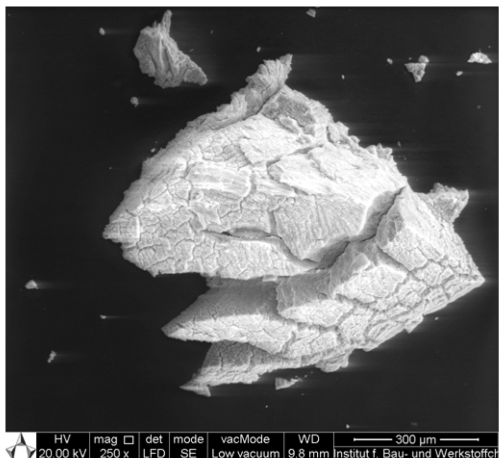


Abb.2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Calcit Kristalliten bei 100-facher (links) und 250-facher Vergrößerung (rechts).

Nach zehnfacher Zyklierung ist das kristalline Ausgangsmaterial in Bruchstücke zerfallen. An der Oberfläche dieser Bruchstücke sind in regelmäßiger Ausprägung Risse zu erkennen (Abb.3).



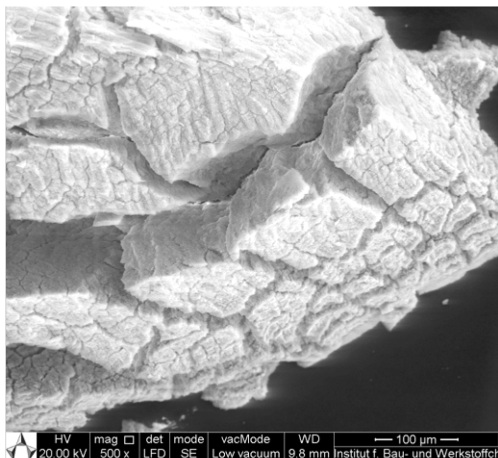
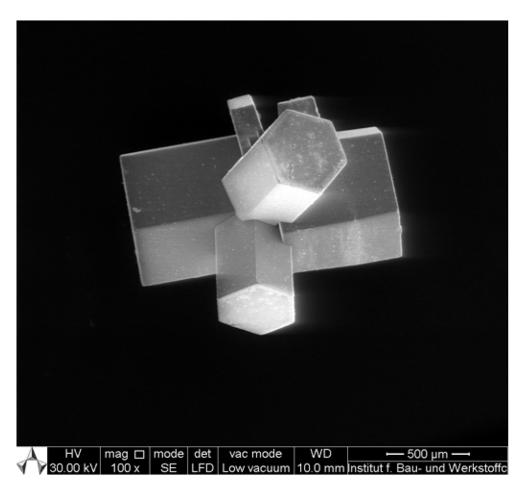


Abb.3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme bei 250-facher (links) und 500-facher Vergrößerung (rechts) von Calcit nach zehnfacher Zyklierung in der Simultanen Thermischen Analyse.

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abb.4 zeigen beispielhaft ein verzwillingtes sowie ein unverzwillingtes Exemplar der per Diffusion in wässriger Lösung gezüchteten Portlandit Kristalle mit typischer hexagonaler Tracht und prismatischem Habitus.



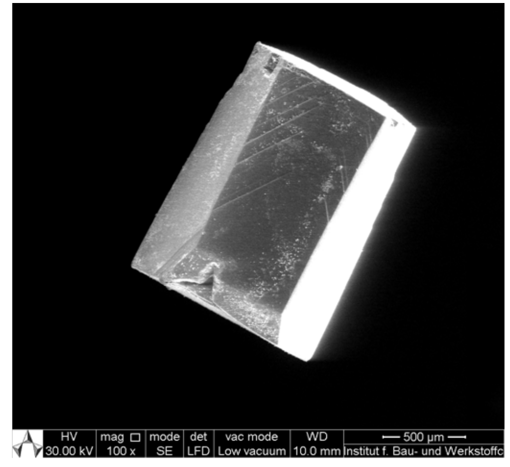
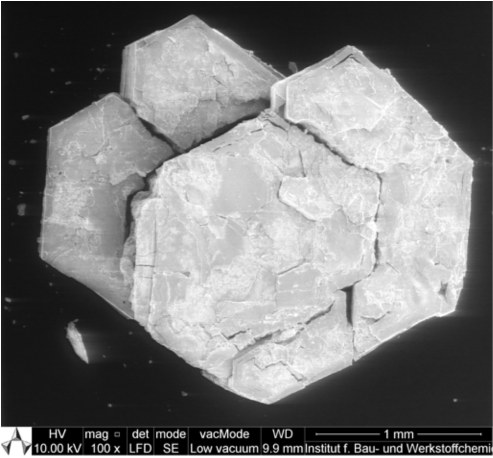


Abb.4: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme zweier beispielhafter, per Diffusion in wässriger Lösung gezüchteter Portlandit Kristalle bei 100-facher Vergrößerung.

Wie zuvor auch bei zykliertem Calcit, so kann auch bei Portlandit nach der Zyklierung einerseits der Zerfall der Kristalle in Bruchstücke sowie die Ausbildung von Rissen entlang spezieller Kristallflächen beobachtet werden (Abb.5 und Abb.6).

Allgemein sind sowohl Calcit- als auch Portlandit-Kristalle aus schichtartigen Strukturen aufgebaut, welche im Kristallgitter parallel zueinander angeordnet sind. Die Schichten mit dichtester Packung bestehen aus Ca^{2+}-Ionen, die im Falle von Calcit mit komplexen, trigonal planaren CO_3^{2-}-Ionen und im Falle von Portlandit mit OH^--Ionen oktaedrisch koordiniert sind. Parallel zu den Schichten sind die Bindungen im Kristall schwächer, so dass zum Beispiel im Falle von Portlandit parallel zu der Netzebene mit den Miller´schen Indizes (hkl) gleich (001), bzw. senkrecht zu den Netzebenen mit (hkl) gleich (100) oder (010) während der Dehydratation eine Aufweitung stattfindet.

Diese Aufweitung kann schließlich zur Bildung von Rissen entlang der Spaltebenen im Kristall führen, worauf auch der partielle Zerfall der Kristalle im Verlauf der Zyklierung zurückzuführen ist.



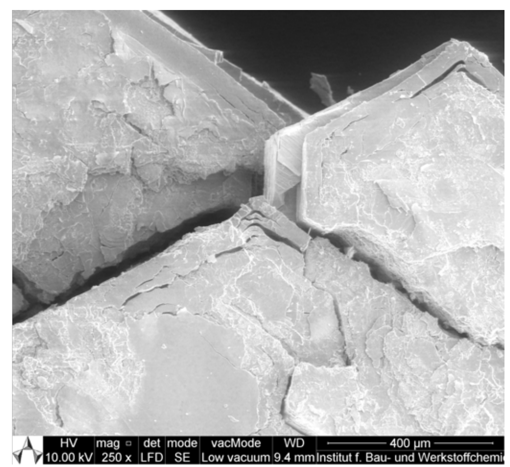
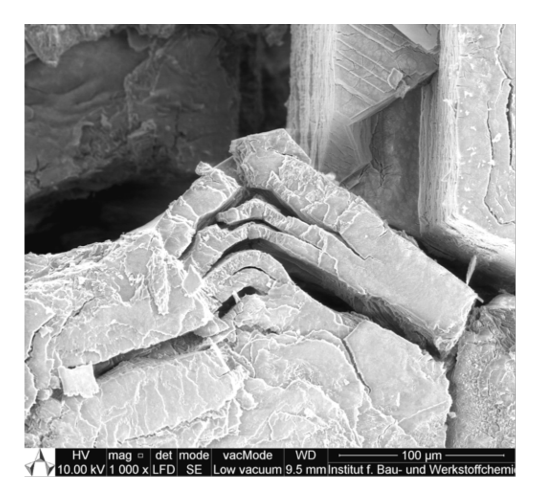


Abb.5: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme bei 100-facher (links) und 250-facher Vergrößerung (rechts) von Portlandit nach zehnfacher Zyklierung in der STA.



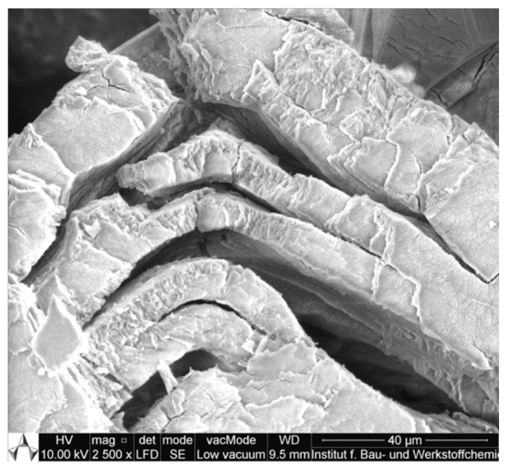


Abb.6: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme bei 1000-facher (links) und 2500-facher Vergrößerung (rechts) von Portlandit nach zehnfacher Zyklierung in der STA.

Ergänzend zur rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung wurden sowohl Calcit als auch Portlandit dilatometrisch Untersucht. Für Calcit wurde dabei die Dilatation bis 400 °C, vor der Decarboxylierung, und danach bis 800 °C mit anschließender Abkühlung gemessen. Während des Aufheizens wird hierbei für Orientierungen senkrecht zu den Spaltflächen mit {hkl} gleich {1-1-1} und {01-1} eine lineare Kontraktion von rund 10% bzw. 15% bis zu einer Temperatur von 100 °C verzeichnet, während für die Orientierung senkrecht zur Spaltfläche {101} eine Dehnung von 22% messbar ist. Bei einer Temperatur von 100 °C ändern sich jedoch alle Steigungen sprunghaft, was durch die Abgabe von im Kristall eingeschlossenem Wasser erklärt werden könnte. Während des anschließenden Abkühlvorganges wird eine Längenzunahme senkrecht zu den Spaltflächen {1-1-1} und {01-1} sowie eine Kontraktion senkrecht zur Spaltfläche {101} beobachtet. Beim Erreichen der Ausgangstemperatur ist jedoch die für jede Orientierung gemessene Länge größer als am Ausgangspunkt. Diese Beobachtungen sind prinzipiell auf den erneuten Aufheizvorgang übertragbar.

Jedoch wird bis zum Erreichen einer Temperatur von 800 °C eine Dehnung von 58% senkrecht zur Spaltfläche {101} und eine Kontraktion von 10% bzw. 22% bei Orientierung senkrecht zu den Spaltflächen {1-1-1} und {01-1} im Vergleich zum Ausgangswert gemessen. Ab einer Temperatur von 300 °C wird senkrecht zur Spaltfläche {101} eine Dehnung verzeichnet, welche anhand eines Vergleichs zur dilatometrischen Messung von Portlandit auf eine einsetzende Hydratation des vorliegenden CaO zurückzuführen sein kann. Dabei verändert sich während dieses Prozesses nicht allerdings die Steigung der Messkurven parallel zu den Spaltflächen {1-1-1} und {01-1}. Zusätzlich wird senkrecht zur Spaltfläche {101} eine sprunghafte Kontraktion beim Erreichen einer Temperatur von rund 150 °C beobachtet, was auf eine Absprengung von Kristallbruchstücken zurückzuführen sein kann (Abb.7).

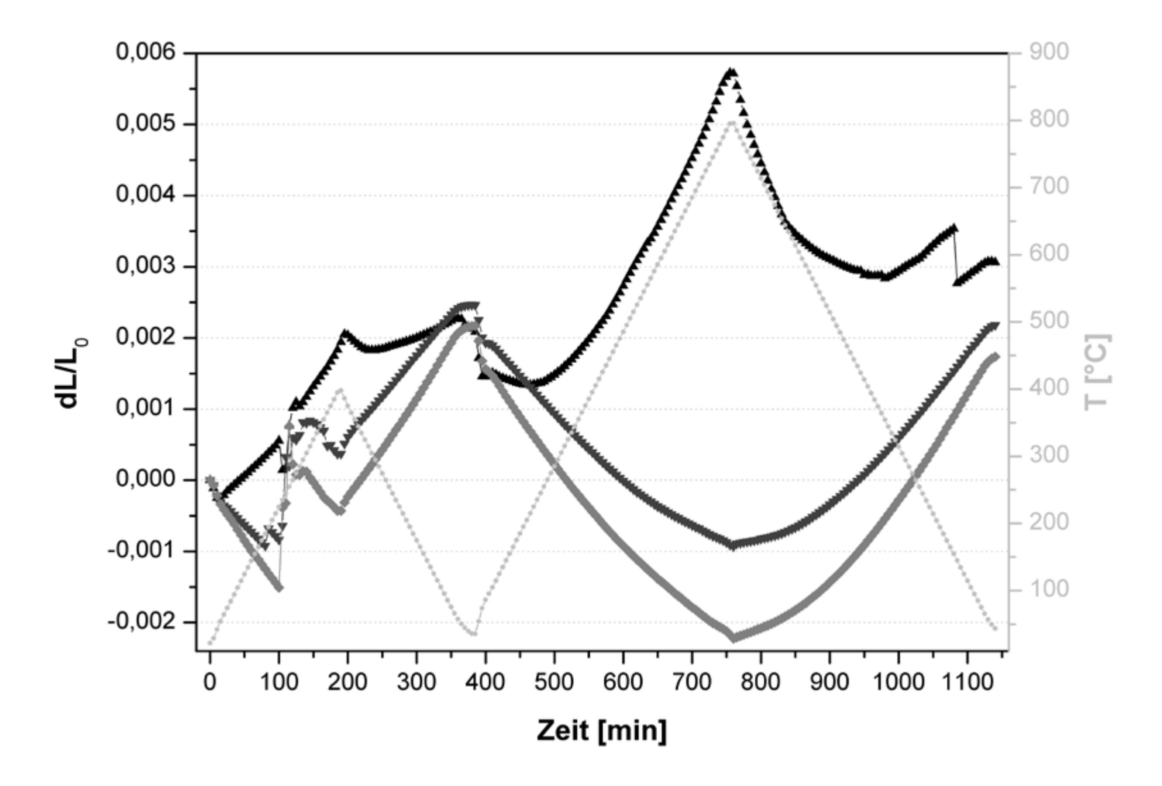


Abb.7: Dilatation von Calcit während des Aufheizens bis 400 °C sowie während der anschließenden Decarboxylierung bei Temperaturen bis 800 °C entlang drei Spaltachsen des Kristalls. *Schwarz:* Dilatation parallel zur Spaltfläche {101}; *Dunkelgrau* und *grau:* Dilatation parallel zur Spaltfläche {1-1-1} bzw. {01-1}*; Hellgrau:* Temperaturkurve.

Die Dilatation eines Portlandit-Kristalls wurde parallel zur der c-Achse der Elementarzelle während eines Aufheizsegmentes bis 800 °C und eines anschließenden Abkühlsegmentes gemessen. Während des Aufheizens wird eine nahezu kontinuierliche Dehnung mit einem Maximum von 27% beim Erreichen der Dehydratationstemperatur von 490 °C beobachtet. Anschließend erfolgt während des weiteren Aufheizens auf 800 °C eine Kontraktion um 34%, bzw. 7% unter der ursprünglichen Länge des Kristalls, die sich noch während des folgenden Abkühlsegmentes fortsetzt, bis ein Minimum von -15% in Relation zur ursprünglichen Länge des Kristalls erreicht ist.

Während des Abkühlens setzt bei einer Temperatur von rund 250 °C eine schnelle Dehnung des Kristalls um einen Betrag von 47% ausgehend vom letzten Minimum ein, welche möglicherweise auf eine Hydratation infolge einer Aufnahme von Luftfeuchtigkeit zurückzuführen sein könnte. Bei der weiteren Abkühlung ist schließlich eine annähernde Längenkonstanz beobachtbar. Insgesamt ist somit die Dehydratation mit einer Dehnung gefolgt von einer Kontraktion des Kristalls verbunden. Ob die abschließend beobachtete starke Dehnung parallel zur c-Achse der Elementarzelle auf eine Hydratationsreaktion zurückzuführen ist, kann an dieser Stelle nicht abschließend geklärt werden und bleibt damit Gegenstand künftiger Untersuchungen (Abb.8).

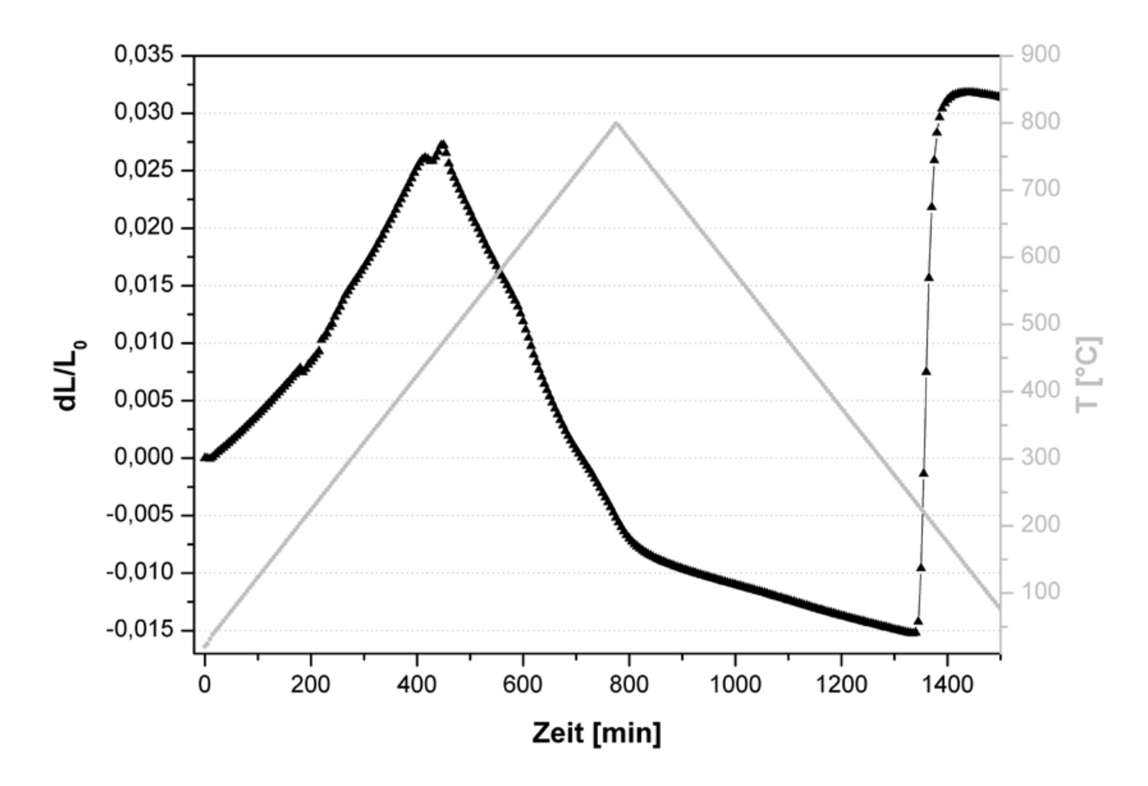


Abb.8: *Schwarz*: Dilatation von Portlandit parallel zur c-Achse während des Aufheizens auf 800 °C sowie der anschließenden Abkühlung auf Raumtemperatur; *Hellgrau*: Temperaturkurve.

4. Zusammenfassung

Anhand der vorgestellten Untersuchungen kann gezeigt werden, dass Primärpartikel von Calcit sowie von Portlandit schon während der ersten Decarboxylierung bzw. Dehydratation aufgrund starker thermischer Dehnung und einer damit verbundenen Ausbildung von Rissen entlang der Spaltflächen der Kristalle bei der anschließenden, mit der Abkühlung einhergehenden Kontraktion zerfallen. Die dargestellten Untersuchungsergebnisse geben einen Einblick in den Ablauf dieses Prozesses. Insgesamt lässt sich auf Basis der dilatometrischen Untersuchungen feststellen, dass im Falle von Calcit nach der Decarboxylierung eine Längenzunahme entlang jeder Spaltrichtung stattgefunden hat, für Portlandit jedoch nach der Dehydratation eine Längenabnahme festgestellt wird. Die Decarboxylierung sowie die Dehydratation wirken sich somit irreversibel auf die Abmessungen und damit auf die Morphologie des jeweiligen Kristalls aus.

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen belegen der Zerfall der Kristalle und die damit verbundene Änderung der Morphologie über eine Anzahl von zehn Reaktionszyklen.
Weiterführende Untersuchungen sollen die Hypothese belegen, dass sich nach einer zu definierenden Anzahl von Reaktionszyklen ein Gleichgewicht bezüglich der Größe der Primärpartikel einstellt. Ebenso sind in diesem Zusammenhang die Veränderungen thermophysikalischer Materialeigenschaften bis zum Erreichen der Gleichgewichtspartikelgröße, wie beispielsweise Hydratations- und Dehydratationstemperaturen, sowie aber auch etwaige Schwankungen in der Größe der Sekundärpartikel (Agglomerate) Gegenstand der Untersuchungen.

Literatur

[1] Huggins, R.A.: *Energy Storage*, Springer, New York, Heidelberg, Dordrecht, London, 2010, S. 21 - 48

[2] Schaube, F.; Wörner, A.; Müller-Steinhagen, H.*: High Temperature Heat Storage using Gas-Solid Reactions*, EFFSTOCK 11th International Conference on Energy Storage, 2009, Stockholm, SE

[3] Afflerbach, S.; Roßkopf, C.: *Thermophysical Properties of Nano-coated CaO / $Ca(OH)_2$ Powders*, Energy, Science & Technology, International Conference and Exhibition, 2015, Karlsruhe, D

[4] Roßkopf, C.; Afflerbach, S.; Schmidt, M.; Görtz, B.; Kowald, T.; Linder, M.; Trettin, R.: *Investigations of Nano-coated Calcium Hydroxide cycled in a Thermochemical Heat Storage*, Energ. Convers. Manage. 97 (2015) S. 94-102

[5] Morales-Florez, V.; Santos, A.; Romero-Hermida, I.; Esquivias, L.: *Hydration and carbonation reactions of calcium oxide by weathering: Kinetics and changes in the nanostructure*, Chem. Eng. J. 265 (2015) S. 194-200

[6] Xu, Shuqiang; Wang, Julin; Sun, Yanzhong: *Effect of water binder ratio on the early hydration of natural hydraulic lime*, Mater. Struct. (2014)

[7] Ho, D. W. S.; Lewis, R. K.: *Carbonation of concrete and its prediction*, Cem. Concr. Res. (1987) 17 3 S. 489-504

[8] Arnold, M.: *Polymergesteuerte Kristallisation von Calciumhydroxid und Calciumsilikathydrat*, Dissertation Universität Siegen, 2004

Ansprechpartner:

Sandra Afflerbach afflerbach@chemie.uni-siegen.de
Universität Siegen
Institut für Bau- und Werkstoffchemie
Paul-Bonatz-Str. 9 -11

57076 Siegen

**Rayisa F. Runova, Vladyslav V. Omelchuk, Igor I. Rudenko,
Anatoliy O. Gergalo**

Features of macromolecular compounds in dry mixes based on alkaline cement

1. Introduction

Modern lines in development of binders under conditions of rapid use of non-renewable natural raw materials, needs of by-products utilization and reduction of carbon dioxide emissions, include the popularisation of alternative cements in construction area. One of the most promising alternatives to portland cement are alkaline cements, the priority of V.D.Glukhovsky Scientific Research Institute for Binders and Materials of Kyiv National University of Construction and Architecture, and properties of which correspond to Ukrainian national standard. The most popular among them is alkaline slag cement (type I), as the product of joint grinding of granulated blast-furnace slag and alkaline components, which form characteristic alkaline medium of the hardening cement. Such cements besides the economic effects are characterized by the following advantages as high strength, increased corrosion, heat-, frost- and crack resistance, which can be regulated within certain limits through a diversity of raw materials and their ratios [1; 2].

In a wide range of cement building materials - from structural to finishing, the group of dry mixes looks like one of the most promising products for application of alkaline cements. This is due to the technological features of dry mixes manufacturing, when the cement recipe can be performed directly by dosage and followed high-speed mixing of components and when the properties of the alkaline cement matrix can provide advantages over similar products based on portland cement.

To a great extent, the possibility of providing the required properties of dry mixes is due to presence of macromolecular compounds, including cellulose ethers (CE) and dispersible polymer powders (DPP). In materials based on alkaline cements such macromolecular compounds are under the influence of alkaline medium of sodium or potassium nature unlike to the calcium and magnesium compounds in traditional cement matrixes.

The aim of this work was to study the compatibility of macromolecular compounds presented by CE and DPP with the alkaline components of alkaline slag cement and to determine their applicability in dry mixes for special purposes.

2. Experimental program

2.1. Raw Materials

In the experiments, the binder was presented by alkaline slag cement (type I according to the Ukrainian national standard DSTU B V.2.7-181:2009):
- as aluminosilicate component granulated blast-furnace slag according to DSTU B V.2.7-261:2011 (basicity module is 1.18; glass phase is 61.5 %; specific surface area is 450 m²/kg on Blaine) was used;

- sodium hydroxide (NaOH), sodium carbonate (Na_2CO_3) and sodium metasilicate pentahydrate ($Na_2O \cdot SiO_2 \cdot 5H_2O$) as alkaline components were used.

The chemical admixtures were presented by low-viscosity cellulose ethers (Tab. 1) and dispersible polymer powders (Tab. 2).

Tab.1:
Characteristics of cellulose ethers

№	Name of product	Chemical type	Viscosity *, mPa·s	Application
1	WeKcelo MP 400	HPMC	250÷550	Self-levelling floor screeds
2	WALOCEL MT 400 PFV	HEMC	300÷500	
3	FINNFIX BDA	Na-CMC	700÷1200 *	flotation; detergents; the manufacture of paper, bricks
4	Gabrosa HV		3800÷3920	Drilling fluids

Remark: * - viscosity for 2.0 % aqueous solutions, except “FINNFIX BDA” (4.0 % aqueous solution).

Tab.2:
Characteristics of dispersible polymer powders

№	Name of product	Chemical type	Protective colloid	pH	Viscosity, mPa·s	Glass transition temperature, °C
1	Vinavil E06 PA	VA/E	PVAlc	5,0±0,5	<1000	+15
2	Dairen DA-1400			7	2000	-15 (±5)

The necessity of CE as water-retaining admixtures in dry mixes for various functional purposes is determined by a thin-layer technology in application of most of these products: hardening layer of mortar loses a significant amount of liquid phase through water transfer and surface evaporation, which retard structure formation and negatively impact on properties of hardened layer. In experiments, the most common in construction industry water-retaining admixtures based on CE of the following chemical types were used: hydroxypropyl methylcellulose (HPMC), hydroxyethyl methylcellulose (HEMC) and carboxymethyl cellulose sodium salt (Na-CMC), with different degree of substitution and viscosity of their solutions. Along with this, to provide necessary special properties of building materials they can be additionally modified by chemical substances - mixed physically and chemically bonded as well.

DPP upon water evaporation from dispersions, form elastic films and provide increased physical mechanical properties of materials. The main function of DPP is to provide improved adhesion and flexural strength. Along with this, application of DPP allows to improve workability, abrasion resistance and to reduce modulus of elasticity. In construction the most common DPP are presented by dried latexes based on vinyl acetate and ethylene copolymers. Generally, vinyl acetate content is between 10...50

% and determines mechanical properties of the polymer. DPP are mainly characterized by viscosity, glass transition temperature and influence on rheological properties of materials.

2.2. Experimental Process

The tests of fresh and hardened fine concretes were carried out according to procedures of Ukrainian national standard DSTU B V.2.7-126:2011 “Dry modified building mixes”. Physical and mechanical properties were tested on specimens with dimensions 4x4x16cm. The adhesion of the materials to concrete base was determined. Water retention capacity was determined with ring (D=100 mm, H=12 mm) and was calculated as a percentage of water content in the material. Flowability was determined with Vicat ring. Changes in chemical structure of mentioned admixtures under influence of alkaline components of the cement were examined by IR spectroscopy.

3. Results and discussion

It is known that CE are quite stable in their properties in medium with pH=3...12. However, it is possible the oxidative degradation under high alkalinity medium that causes a decline in viscosity [3]. At the same time, it was shown [4], that even in a saturated lime medium the degradation of CE partially takes place, although only insignificantly.

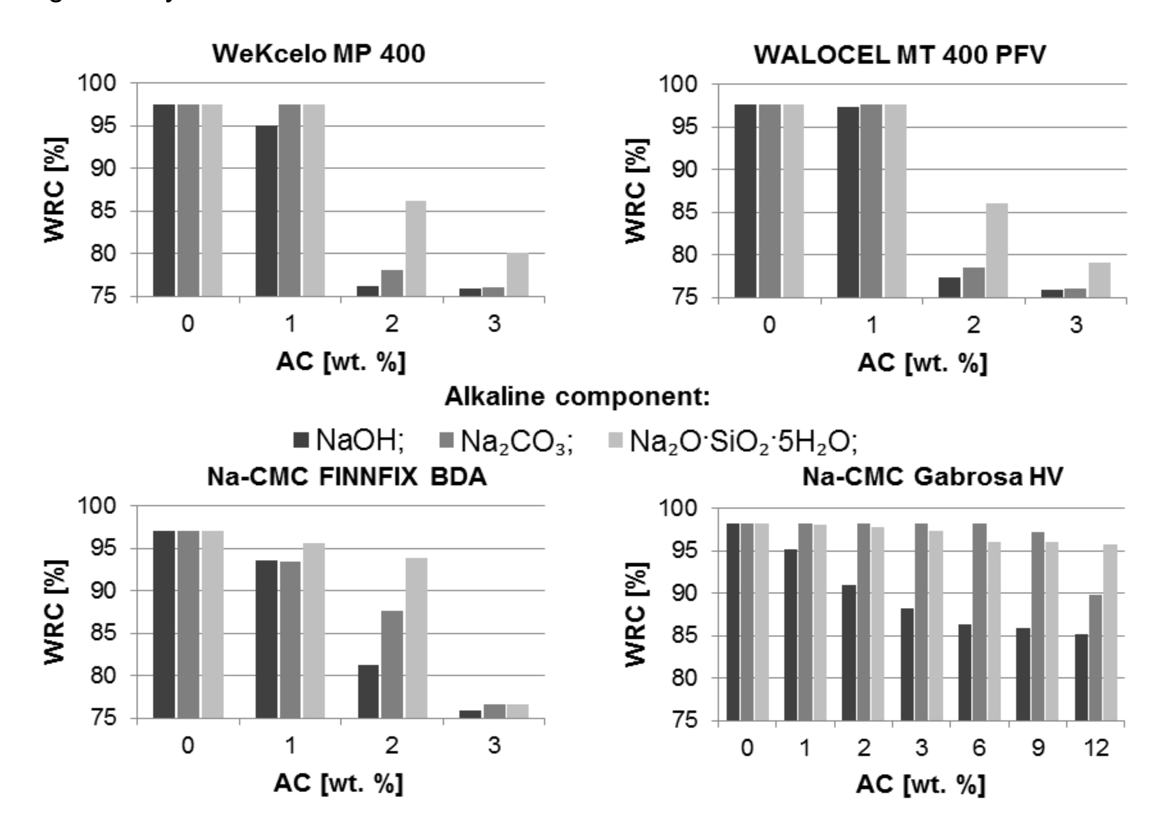


Fig.1: dependence of water retention capacity (WRC) of mixes on the type of cellulose ethers and the content of alkaline components (AC) of the cement (cellulose ether content - 0.16 wt. %; W/S = 0.24)

The possibility of changing in characteristics of CE in the medium of sodium compounds is considered in the experiments, which results are presented in Fig. 1. Water retention capacity of flowable mixtures depending on the type of CE, the nature and amount of the alkaline component in the cement was investigated. Given CE (0.16 wt. %) provide 97...98 % water retention capacity of fresh fine concretes without alkaline component. Water retention capacity rapidly decline with alkaline component over 1...2 wt. % and no longer provides regimented value of 90 %. In this case, sodium hydroxide and sodium carbonate cause the greatest influence on CE. Meanwhile, the admixture type Gabrosa HV, unlike the others tested CE, causes water retention capacity ≥ 90 % in wider range of alkaline component in mixes: up to 2 wt. % with NaOH; up to 12 wt. % with Na_2CO_3 and more than 12 wt. % with $Na_2O{\cdot}SiO_2{\cdot}5H_2O$.

Influence of CE's type and content on water retention capacity and flowability of fresh fine concretes with sodium metasilicate (2 wt. %) is shown in Fig. 2. With CE's content 0.4...0.8 wt. % the plasticizing effect takes place and the flowability of fresh mixes increases as a result. In this case, maximum plasticizing effect occurs with admixture WeKcelo MP 400 (type HPMC). By increasing the content of admixtures, thickening effect of CE starts to prevail and, as a result, flowability is reduced. Admixture Gabrosa HV (type Na-CMC) provides the highest water retention capacity because of the highest molecular weight and viscosity among the tested admixtures.

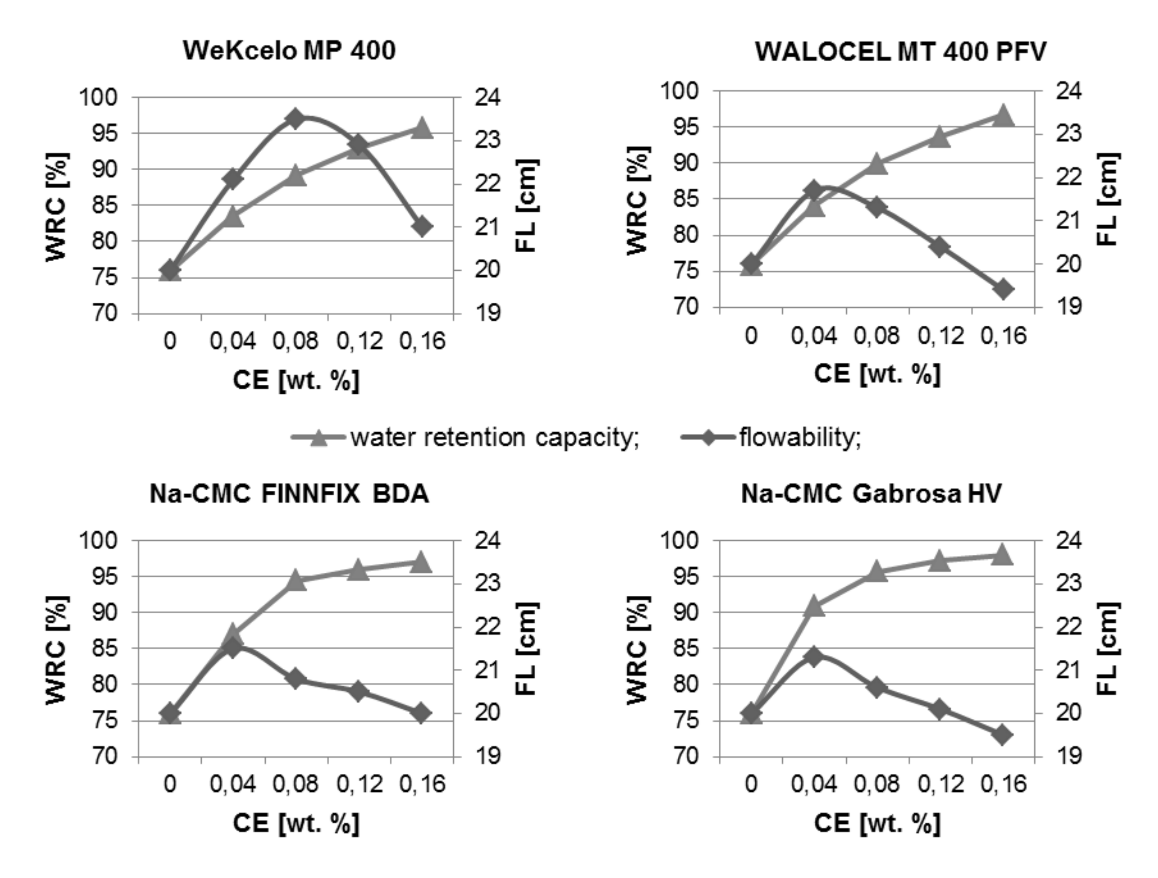


Fig.2: water retention capacity (WRC) and flowability (FL) of fresh fine concretes depending on the type and content of the cellulose ethers (CE) (alkaline component $Na_2O{\cdot}SiO_2{\cdot}5H_2O$ – 2 wt. %; W/S=0.24)

During the study of the influence of DPP on the structure formation of alkaline cements it was found that the range of admixtures content of more than 1.0 wt. %, which is the

norm for materials based on portland cement, is unacceptable for materials based on alkaline cement because of significant retarding effect. Therefore, dry mixes based on alkaline slag cement with sodium metasilicate (2 wt. %) and sodium carbonate (3 wt. %) as alkaline components were used for determination of material properties depending on the content of DPP (0.2...0.3 wt. %) in dry mixes.

The data analysis (Fig. 3) show that the admixtures of DPP hardly influence on 1 d compressive and flexural strength of materials. After 28 d fine concretes with Vinavil E06 PA are characterized by 5...12 % increase of compressive strength and with addition of Dairen DA-1400 by 18...41 % increase. However, such admixtures do not increase tensile strength and in some cases negatively effect on it. At the same time, it was registered increase of adhesion strength with addition of Vinavil E06 PA, especially after 7 days (Fig. 4).

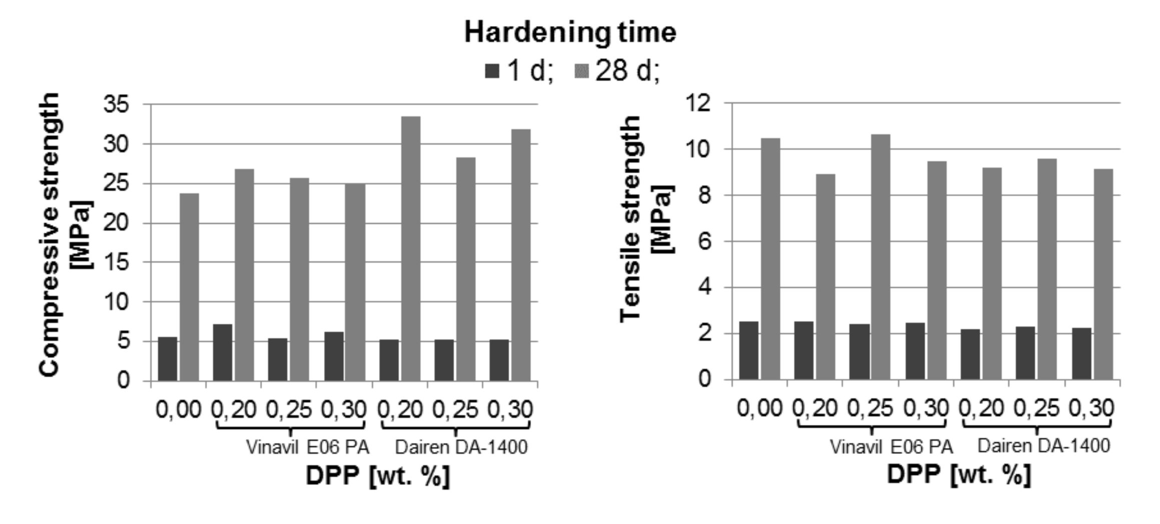


Fig.3: tensile and compressive strength of material depending on the type and content of DPP

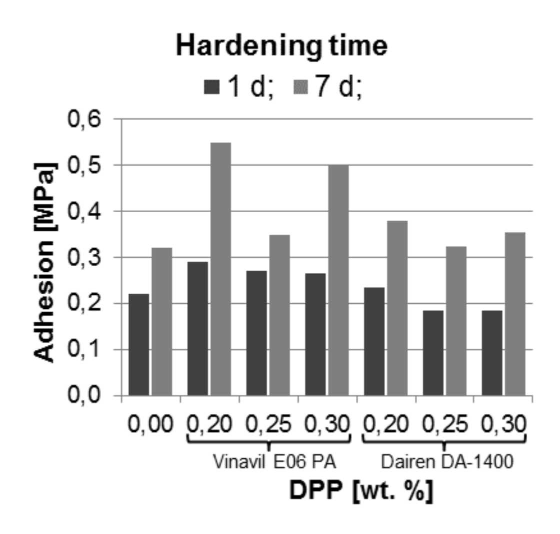


Fig.4: adhesion strength of material depending on the type and content of DPP

It can be assumed, that in the medium of hardening alkaline cement the DPP admixtures must be corresponded with porous structure of artificial alkaline stone. This feature determines appropriateness of minimum content in DPP dosage. Theses

admixtures fill the porous space in material and in this way provide increased compressive strength. Increase of adhesion, as the main function of DPP, is already observed on the 7 d, and the content between 0.2…0.25 wt. % is effective for the studied admixtures.

The obtained experimental results should be considered from the view point of known concepts in understanding of structural changes in mentioned macromolecular compounds under the influence of alkaline medium.

It is known that under the action of acidic and alkaline solutions on carboxymethyl cellulose even at room temperature the degradation of glycosidic bonds is possible, but without degradation of carboxymethyl groups. Methoxy groups of CE are also resistant to majority acids and alkalis. Most of CE are stable in alkaline solutions in the absence of oxygen, but exposed to degradation on air. Propensity for polymer degradation is determined by such main factors as nature of basic functional groups and bonds in macromolecule, as well as of its structure [5; 6; 7].

The analysis of IR spectra of initial CE and admixtures exposed to action of sodium metasilicate solution in amount which resulted in loss of water retention capacity, indicated that the wave numbers 900...1500 cm^{-1}, which characterize the peaks of C-H, C-O and O-H bonds, peaks of glycoside bond and glucopyranose ring of cellulose remained. This fact demonstrate saving or slight breaking of these bonds. At the same time, there was observed an increase of fluctuations in wave numbers 3550...3100 cm^{-1}, bonds involved in inter- and intramolecular H- bonds, that may be an indication of decrease of the polymer dissolution.

It is also possible the degradation of DPP’s structure during hydration of alkaline cement. As a result, vinyl acetate ester decomposes into alcohol and carboxylic acid, which in its turn, forms corresponding salts. Such degradation products act as surfactants and cause retardation of the cement hydration and hardening.

It is also known that cations and anions can cause dehydration of dissolved polymer macromolecules and thereby reduce gelation temperature of its solutions. Under the influence of electrolytes it is possible the separation of macromolecular substances from solutions (“salting-out”) basing on dehydration (as reversible process), especially in case of increased electrolyte content [3].

Obviously, the sodium ions, which are present in alkaline cements, have a strong dehydrating effect and cause high possibility for salting-out effect of macromolecular compounds in alkaline medium and loss of their functional properties.

4. Conclusions

Application of traditional for portland cement materials chemical admixtures based on macromolecular compounds (CE and DPP) has some differences in use for materials based on alkaline cements, that depend on characteristics of these admixtures as well as type and concentration of alkaline component in the cement.

It was found, that although behaviour of the studied admixtures in alkaline cement materials is nearly the same for studied types of CE, over a wide range of admixtures

for dry mixes, that are available on the market, there are some of them, that are stable in a wider content of alkaline components in the cements and are suitable for application in dry mixes for special purposes.

High concentration of DPP in materials based on alkaline cement is accompanied by significant retardation effect on structure formation. At the same time, application of DPP in amount 0.2...0.25 wt. % improves physical and mechanical properties of the materials, especially adhesion strength in time, nearly in half. Taking this into account it may be considered as appropriate the selective use of the DPP in dry mixes based on alkaline cements, that depending on the priority of corresponding properties of materials.

Considering the processes that take place under the influence of alkaline components on CE and DPP, their degradation is insignificant, and compatibility is allowed under providing specific conditions, that requires further researches, and including compounds of special chemical modifications, that takes into account application of dry mixes and high performance of alkaline cements.

References

[1] Gluhovsky V.D. *Soil silicates.-* Kiev, Gosstroyizdat USSR, 1959.- 127 s.

[2] *Alcaline and alcalaine-earth hydraulic binders and concretes* / under the editorship of V.D.Gluhovskogo.- K.: Vyshcha shkola, 1979.- 232 s.

[3] *Cellulose and cellulose derivatives. In two volumes* / N. Bikales, L. Segal, translated from English under the editorship of Rogovin Z.A.- M.: Mir, 1974. - 504 s.

[4] J. Pourchez, A. Govin, P. Grosseau, R. Guyonnet, B. Guilhot, B. Ruot.: *Alkaline stability of cellulose ethers and impacts of their degradation products on cement hydration.* Cem. Concr. Res. 36 (2006) 1252-1256

[5] *Encyclopedia of polymers.* Red. kollegiya: V. A. Kargin (glav. red.) [i dr.] T.1 A–K. M., Sov. Ents., 1972. 1224 stb. s ill.

[6] *Encyclopedia of polymers.* Red. kollegiya: V. A. Kabanov (glav. red.) [i dr.] T.2 L–Polinoznyie volokna. M., Sov. Ents., 1974. 1032 stb. s ill.

[7] *Encyclopedia of polymers.* Red. kollegiya: V. A. Kabanov (glav. red.) [i dr.] T.3 Polioksadiazolyi–Ya. M., Sov. Ents., 1977. 1152 stb. s ill.

Autors:

Prof., DSc (Eng) Rayisa F. Runova
M.S. Vladyslav V. Omelchuk
PhD (Eng), Senior Scientist Igor I. Rudenko
M.S. Anatoliy O. Gergalo

pavlo.kryvenko@gmail.com

V.D.Glukhovsky Scientific Research Institute for Binders and Materials,
Kiev National University of Civil Engineering and Architecture

Povitroflotsky prospect, 31
03680 Kiev, Ukraine

Sriwattanapong, M., Wetzel, A., Middendorf, B.

Rice husk ash geopolymer

1. Introduction

The manufacture of Portland cement is energy intensive and is associated with carbon dioxide emission of approximately 7% of total global emission [1]. The process also produces pollution in the forms of dust, noise and vibration with operating machinery during blasting in quarries. This has led to efforts in recent years to develop alternative cementitious materials to complement Portland cement production.

The geopolymer materials have recently considerable attention owing to their excellent fire resistance, acid resistance, excellent thermal properties, and environmentally friendly nature [2]. Alumino-silicate inorganic polymers, also called geopolymer were firstly described by Davidovits [3]. Geopolymer is synthesized by the polycondensation of alumino-silicate structures. Highly alkaline solutions such as NaOH and KOH are incorporated with source materials rich in SiO_2 and Al_2O_3 [4]. The chemical reaction process responsible for geopolymer formation, known as geopolymerization, involves the dissolution of Si and Al atoms from the source material, reorientation of precursor ions in solution, and condensation reactions to form geopolymer [5]. The geopolymer is a type of cross-linked long chain inorganic polymer material between tetrahedral AlO_4 and SiO_4 units built in three dimensional structures.

Rice husk ash (RHA) is an industrial waste produced by burning rice husk for the generation of electricity, a kind of sustainable biomass energy. RHA with approximately one-fifth of the original weight is obtained as a by-product. Its commercial use is mainly in the silica extraction process [6]. It has also been shown that this RHA is suitable for being used as supplementary cementitious materials to replace Portland cement partially [7]. Being rich in silica and mainly of amorphous phase, RHA can be used as a source material for making geopolymer. Because RHA contains very little aluminium, an additional source of aluminium is needed.

In order to compensate the lack of aluminium in RHA, ground granulated blast furnace slag (GGBFS) has been incorporated into RHA based geopolymer. GGBFS is an amorphous by-product of the steel industry with a latent hydraulic reactivity, which can be catalyzed by proper activators to form cementitious materials [8]. The incorporation of calcium-rich GGBFS into RHA based geopolymer can improve the setting time and compressive strength of the geopolymer by forming aluminium-modified calcium silicate hydrate (C–A–S–H) gel in addition to the sodium aluminosilicate hydrate (N–A–S–H) gel (geopolymer gel) and compacting the microstructure [9].

Geopolymer mortar and concrete possess similar strength and appearance to those normal Portland cement. In addition, geopolymer possesses excellent mechanical properties [2]. The suitability of geopolymer is assessed in making various geopolymeric products such as bricks, solid and hollow blocks, insulation concrete, foam concrete, precast concrete, fire resistant panels, and buried pipeline [10, 11].

It this study, the properties of lightweight geopolymer specimens aerated by aluminium powder (Al) were investigated. It has been established well that Al can be appropriately used for foaming of traditional concrete.

This paper presents an experimental study on the synthesis and characterization of geopolymer composite derived from industrial by-products, RHA and GGBFS. The resulting products characterized by isothermal calorimeter, mechanical compression testing, mercury intrusion porosimetry (MIP), and scanning electron microscopy (SEM) to assess their geopolymerization reactions, mechanical properties, and microstructure.

2. Materials and experimental procedures

2.1 Materials

The materials used in this study consist of solid materials and alkaline activators. The solid materials were RHA, GGBFS and mineral additives (quartz powder (W12) and silica fume (SF)). Quartz sand with particle size (d_{50}) of 326 µm was used. The alkaline activators were prepared using 10 molar sodium hydroxide (NaOH) and liquid sodium silicate (Na_2SiO_3) with SiO_2 to Na_2O molar ratio of 3.4.

RHA is the major source material used in this research. RHA was collected from biomass power plant in Thailand. The RHA was then ground in a ball mill to obtain particle size (d_{50}) of about 6 µm. GGBFS from steel plant in Germany was provided with the median particle size was 10 µm.

Aluminium powder (Al) was used as a foaming agent in aerated geopolymer. When aluminium was added to the mixing ingredients, it reacts with hydroxide of alkali which liberates hydrogen gas ($3H_2$) and forms bubbles [12].

The chemical compositions of the raw materials are given in Table 1. Particle size distributions of the materials are illustrated in Fig. 1. The SEM micrographs of RHA and GGBFS are shown in Fig. 2.

Table 1 Chemical compositions of RHA and GGBFS determined by XRF

Raw material	Chemical composition (wt%)							
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3
RHA	94.50	0.18	tr	0.52	0.35	tr	1.76	tr
GGBFS	35.80	11.70	0.37	43.80	5.80	0.20	0.40	0.17

tr = trace (< 0.05%)

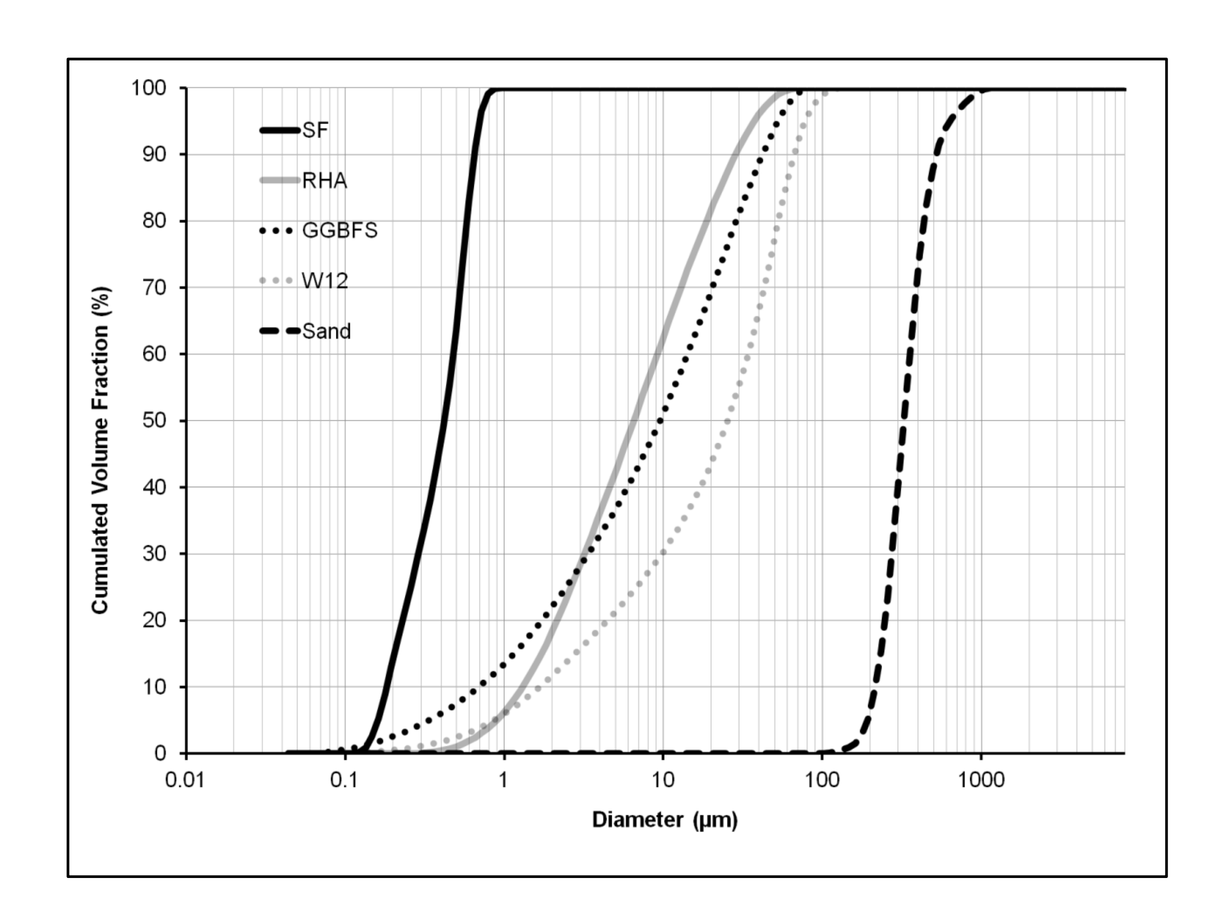


Fig. 1 Particle size distributions of SF, milled RHA, GGBFS, W12, and Sand

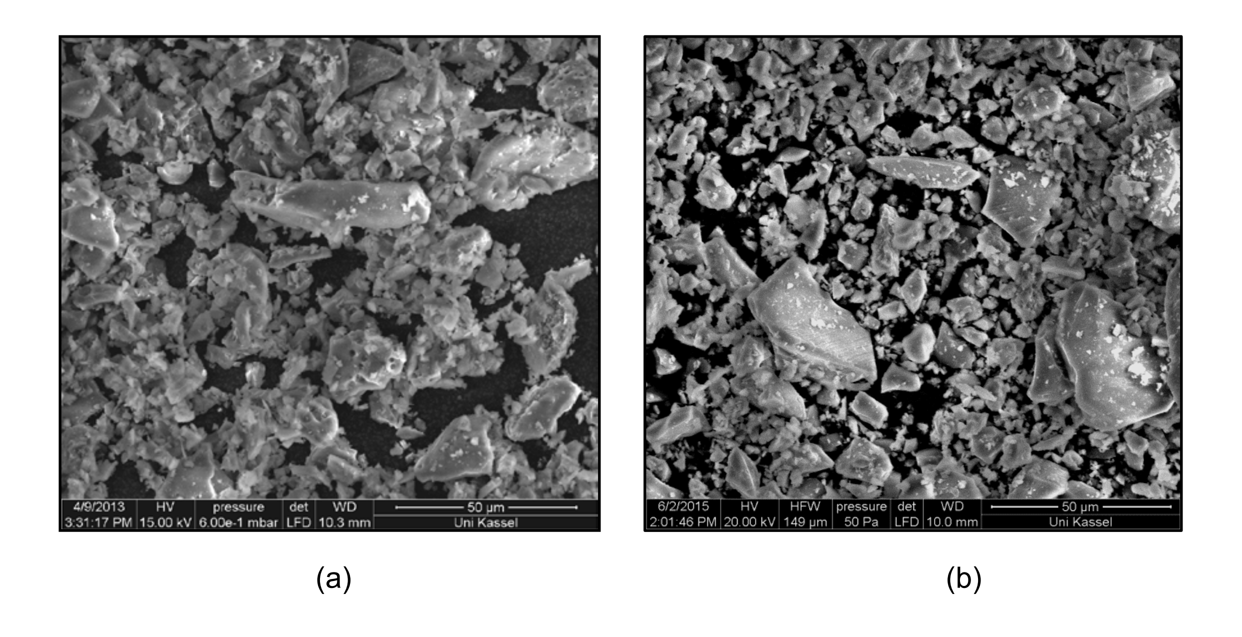


Fig. 2 Photomicrographs of (a) milled RHA and (b) GGBFS

2.2 Isothermal calorimetry

The RHA geopolymer pastes were studied by isothermal calorimetry at 40, 50, 60, 70, and 80°C for a period of 3 days. The concentration of 10 molar NaOH solution was used. The pastes studied were thus designed with a liquid to solid ratio of 0.6 and Na_2SiO_3 to NaOH weight ratio of 1.5.

2.3 Characterization and mechanical testing of geopolymer

RHA, GGBFS, W12, and SF were mixed with 10 molar of NaOH for 10 min to allow leaching of ions. Na_2SiO_3 solution and sand were then added to the mixture and mixed for 1 min. This was followed by Al-powder to the mixture for additional mixing of 1 min. The mixture was cast in 50×50×50 mm^3 plastic cube mould. These molded specimens were then compacted on a vibrating table until medium and large air voids ceased breaking through the top surface about 2 min. The specimens were then covered with cling film to prevent moisture lost during curing. After delayed time of 1 h, the specimens were cured under ambient conditions with the temperature of 20°C and 65% relative humidity or cured in an electric oven at 60°C for 24 h to enhance geopolymerization reaction (Fig. 3). The specimens were cooled down to room temperature and then kept under ambient conditions until the scheduled testing. The compressive strength test was performed after 7 days in accordance with EN 196-1. Results are reported as an average of three samples. After geopolymerization, the microstructure of the geopolymer was studied using SEM and MIP.

3. Results and discussions

3.1 Mix design

The mix designs are illustrated in Table 2.

Table 2 Summarizes the mix designs in them of the parameter investigated

Sample	Content of materials (kg/m³)								Curing temp. (°C)	7-day Densiy (kg/m³)	7-day Comp. (MPa)
	RHA	GGBFS	W12	SF	Al	Sand	Na_2SiO_3	NaOH			
G1	404	168	67	34	-	1010	242	162	ambient	2087	33.65
G2	404	168	67	34	-	1010	242	162	60	2077	40.14
G3	175	73	29	15	0.68	436	105	70	ambient	902	2.57
G4	175	73	29	15	0.68	436	105	70	60	914	5.87

3.2 Isothermal calorimetry

Fig. 3 shows the effect of curing temperature on the total cumulative energy of RHA geopolymer pastes. Higher curing temperature resulted in larger total cumulative energy, being condition which enhance the solubility of RHA, lead to a higher total heat release. Although an increase in the curing temperature beyond 60°C did not increase the total cumulative energy. Based on these test trends, curing temperature of about 60°C is recommended for reaction of activator with RHA.

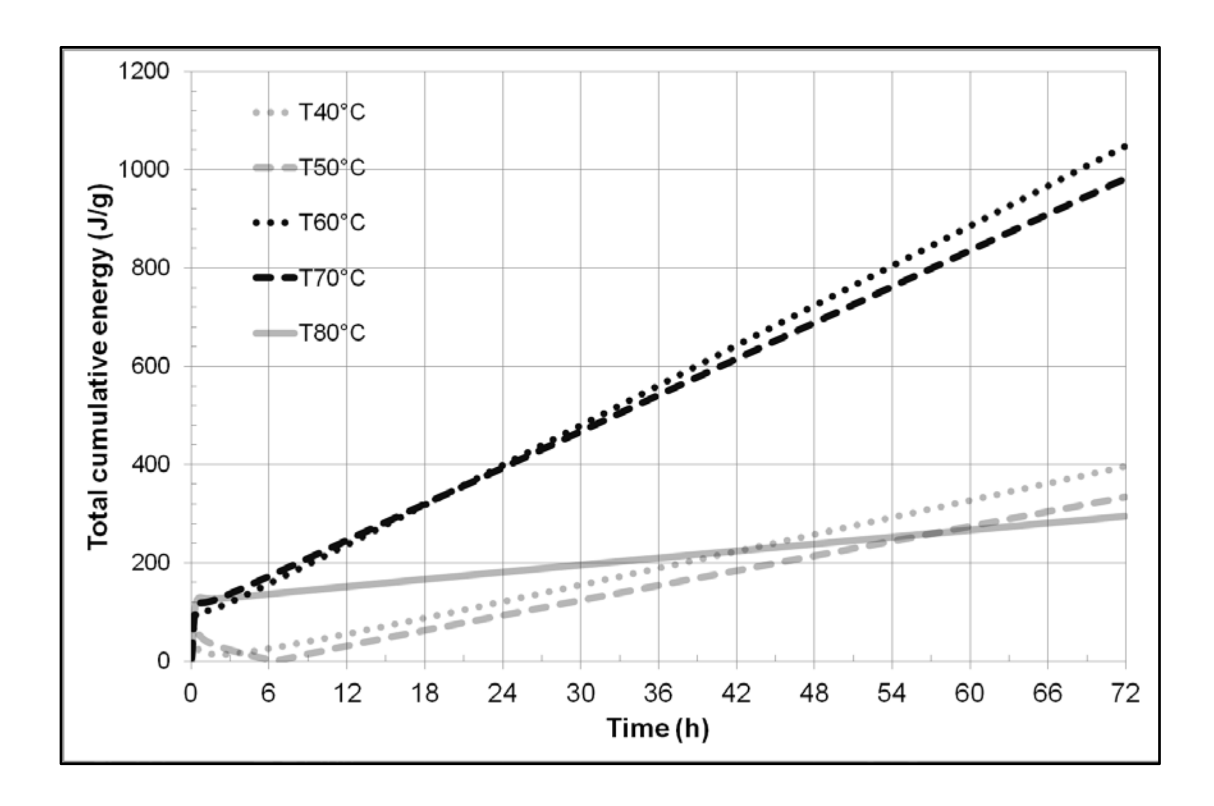


Fig. 3 Effect of curing temperature on the total cumulative energy of RHA geopolymer pastes

3.3 Compressive strength

As presented in Table 2, G2 specimen revealed 7 days compressive strength of 40.1 MPa which is about 19% higher than 7 days compressive strength of G1 specimen (33.7 MPa). Curing temperature improved the polymerization process resulting in higher compressive strength. The relationship between density and compressive strength values of all aerated geopolymers by Al-powder is illustrated in Table. 2. The highest compressive strength is related to G4 (5.9 MPa), which has twice compressive strength as G3 (2.6 MPa). It is obvious the specimen with lower density

has lower compressive strength. As shown in Fig. 4a and b, this is an expected result due to higher amount of micro-cracks and content of porosities formed during aeration of geopolymer with lower density. It was found that geopolymer mortars curing temperature of 60°C produced the lowest porosity and avoided micro-cracks. This result can be attributed to the fact that the higher curing temperature accelerates the polymerization process. Thus, geopolymer cured at higher temperature (60°C) will have more geopolymer gel (N–A–S–H and C–A–S–H) products and lower porosity than geopolymer cured at lower temperature (ambient). The effect of curing temperature on the pore size distributions of RHA-GGBFS geopolymer at 7 days is illustrated in Fig. 5.

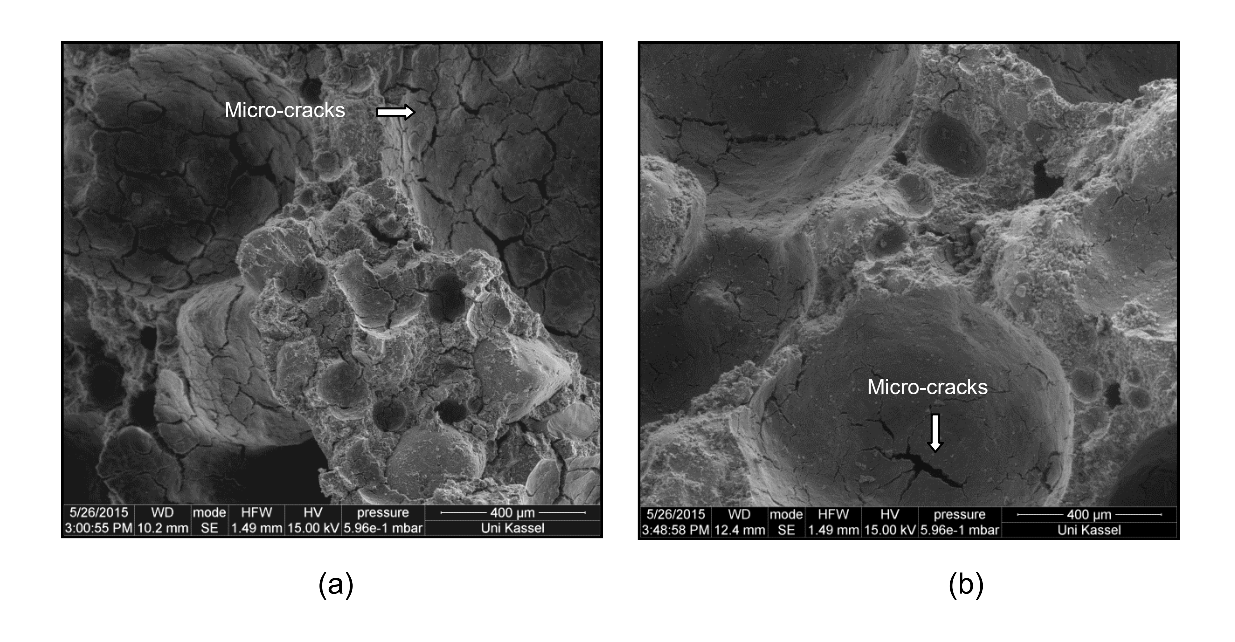


Fig. 4 SEM images of RHA-GGBFS geopolymer mortar (a) G1 and (b) G2

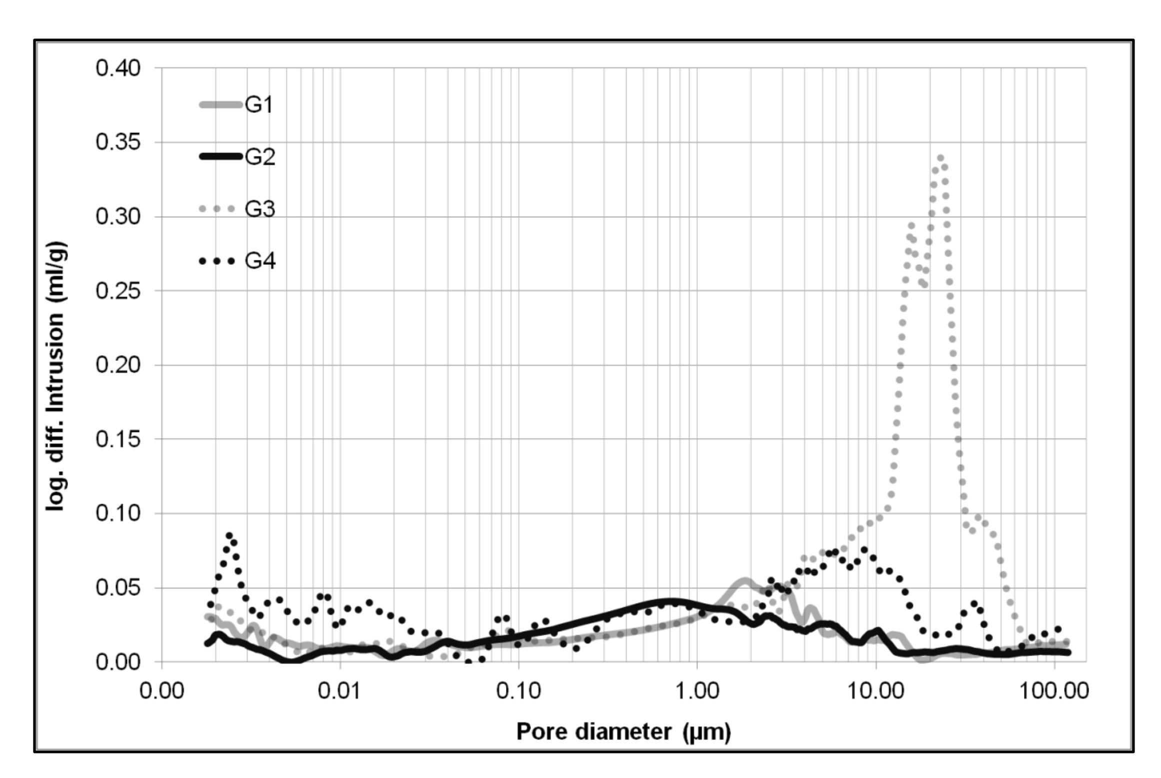


Fig. 5 Relationship between the differential pore volume and pore diameter of RHA-GGBFS geopolymer mortars

4. Conclusion

Based on the discussions, it is concluded that RHA geopolymer incorporated with GGBFS can be cured in ambient condition, heat curing is generally recommended. Curing temperature affected the properties of the geopolymer. Heat curing substantially assists the chemical reaction that occurs in the geopolymer. The optimum curing temperature was 60°C. However, pure GGBFS geopolymer could be hardened at room temperature and curing temperature (60°C) did not improve compressive strength considerably. The compressive strength of the geopolymer is believed to be determined by the coexistence of sodium aluminosilicate hydrate (N–A–S–H) gel (geopolymer gel) and aluminium-modified calcium silicate hydrate (C–A–S–H) gel.

The aeration of geopolymer depends on Al-powder and subsequent formation of bubbles. Compressive strength of all aerated specimens was in the range of 2.6-5.9 MPa, which is suitable for using as blocks, bricks, fire resistant panels, and so on. Their fire resistance and performances under high temperature conditions will be tested in future.

5. References

[1] Pimraksa, K.; Chindaprasirt, P.; Rungcheta, A.; Sagoe-Crentsild, K.; Sato, T.: *Lightweight geopolymer made of highly porous siliceous materials with various Na_2O/Al_2O_3 and SiO_2/Al_2O_3 ratios,* Material Science and Engineering A, 528(2011) 6616-6623

[2] Hanjitsuwan, S.; Hunpratub, S.; Thongbail, P.; Maensiri, S.; Sata, V.; Chindaprasirt, P.: *Effects of NaOH concentrations on physical and electrical properties of high calcium fly ash geopolymer paste,* Concrete & Concrete Composites, 45(2014), p. 9

[3] Khale, D., Chaudhary, R.: *Mechanism of geopolymerizaton and factors influencing its development: a review*, Journal of Materials Science, 42(2007), p. 729

[4] Songpiriyakij, S.; Kubprasit, T.; Jaturapitakkul, C.; Chindaprasirt, P.: *Compressive strength and degree of reaction of biomass- and fly ash-based geopolymer,* Construction and Building Materials, 24(2010), p. 236

[5] Zhang, Z.; Wang, H.; Provis, JL.; Bullen, F.; Reid, A.; Zhu, Y.: *Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 1. The activation of metakaolin with sodium hydroxide,* Thermochimica Acta, 539(2012), p. 23

[6] Della, V.P.; Kühn, I.; Hotza, D.: *Rice husk ash as an alternate source for active silica production*, Materials Letters, 57(2002), p. 818

[7] Ibrahim, D.M.; Helmy, M.: *Crystallite growth of rice husk ash silica*, Thermochimica Acta, 45(1981), p.79

[8] Shi, C.: *Steel slag-its production, processing, characteristics, and cementitious Properties*, Journal of Materials in Civil Engineering, 16(2004), p. 230

[9] Bernal, SA.; Provis, JL.; Walkley, B.; San Nicolas, R.; Gehman, JD.; Brice, DG.: *Gel nanostructure in alkali-activated binders based on slag and fly ash, and effects of accelerated carbonation*, Cement and Concrete Research, 53(2013), p.127

[10] Singh, B.; Ishwarya, G.; Gupta, M.; Bhattacharyya, S.K.: *Geopolymer concrete: A review of some recent developments*, Construction and Building Materials, 85(2015), p. 78

[11] Sanjayan, J.G.; Nazari, A; Chen, L.; Nguyen, G.H.: *Physical and mechanical properties of lightweight aerated geopolymer*, Construction and Building Materials, 79(2015), p. 236

[12] Boggelen, R.: Safe *aluminium dosing in AAC plants. Aircrete Europe B.V., Oldenzaal*, the Netherlands [Online]. Available: http://aircreteeurope.ru/images/download/D.R.van_Boggelen_Safe_aluminium_dosing_in_AAC_plants.pdf

Quetscher, A. & Wolter, A.

Alumina-rich glass cement from lignite coal ash-conclusions

1. Introduction

The combustion of lignite is one of the most common processes to generate power in Europe. Nowadays it becomes more and more important to reduce the CO_2 emissions of industrial processes. The cement production is one of the industries which produce large amounts of CO_2. There is no more potential in the process engineering to reduce the CO_2 emissions because portland clinker burning is more or less optimized. The CO_2 originates mainly in the chemical reaction of $CaCO_3$ to CaO and CO_2. The cement industry is therefore searching substitutes for clinker which provide hydraulic potential and are CO_2-free. Today, for example Blast Furnace Slag (BFS) is widely used for this purpose. The tonnage per year of lime-rich coal ashes in Europe is estimated to amount at least to that of BFS. Today, they are used mostly for backfilling purposes, because such coal ashes do not develop sufficient hydraulic activity without chemical adjustments. Lime-rich coal ashes can have a chemical composition which is located between the well-known blast furnace slag (BFS), the calcium alumina cement (CAC) and the conventional portland clinker (PC) (Fig. 1). LOCHER (1958) [1] has investigated plenty of artificially produced glasses regarding their hydraulic behavior and strength potential. But Locher did not include SO_3 and iron oxides into his raw mix, which are present in high amounts in natural coal ashes (see Table 1). The alkali content in his glasses was also kept at low levels. Some European lignite coal ashes are containing high amounts of calcium and aluminium oxides, sulfates and alkalis, in particular if additional calcium oxide was added for the dry SO_2 scrubbing.

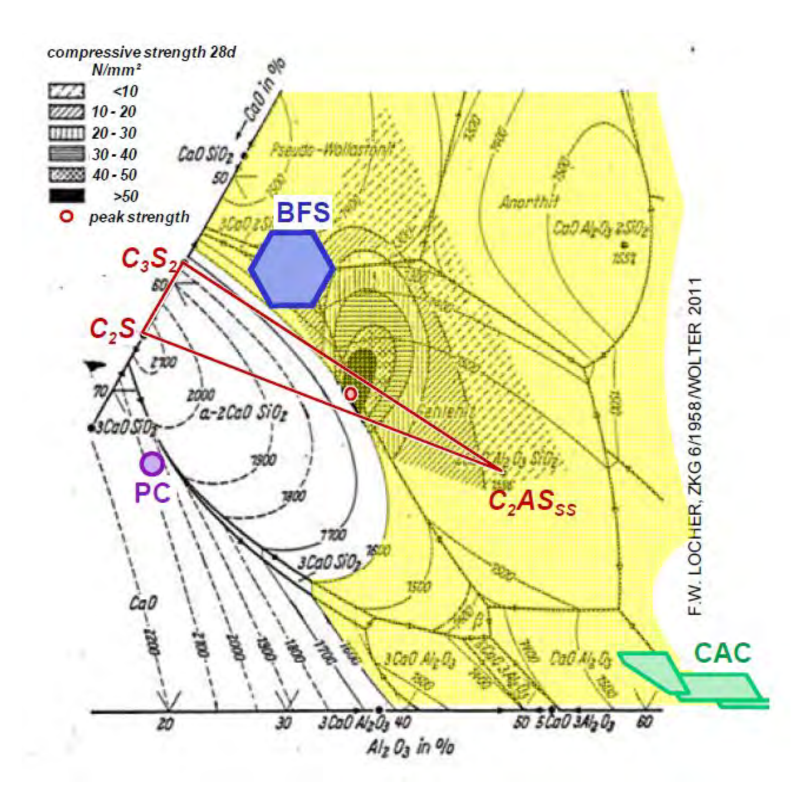


Figure 1: Optimum alumina rich glass composition for sulfate-induced hardening, at 5 % MgO. The acceptable melting temperature area is marked, i.e. <1600°C in the pure system. The triangle connects the crystalline lime-rich equilibrium phases at optimum glass composition.

The use of up to 40% of lignite coal ashes in cements has been investigated with a positive result [2]. But to minimize CO_2 emissions it would be a huge step to use lime-rich coal ashes without the addition of PC. To reach the maximum of reactivity of the lime-rich ashes a full vitrification is mandatory.

The alkalis in the natural lignite coal ashes are very corrosive, thus the optimal process of vitrification without contamination of the glasses should be crucible-free. The aim of this project was to vitrify natural lime-rich lignite coal ash by processes which are not involving a crucible.

Two processes were tested and the results are reported in this paper.

2. Characterization of lime-rich lignite coal ashes

The used lignite coal ashes are ashes which are caught by an electrical filter after the lignite combustion at the power plant Goldenberg in Germany. The samples were taken in October 2001.

As shown in table 1 the investigated lignite coal ashes contain over 30 wt-% of CaO but the amounts of MgO, SiO_2, SO_3 and Fe_2O_3 are varying. There is generally a big variation in the compositions, even within on deposit. The variation in the compositions of the lignite coal ashes will even get bigger in the future due to the import of lignites from different origins.

The ashes are very fine grained with d90 values between 35 and 110 µm [3].

Table 1: Composition of the investigated lignite coal ashes (LCA) investigated by ICP [3].

[wt.-%]	CaO	MgO	SiO_2	SO_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	CO_2
LCA 1 - 1	34,71	12,06	14,51	19,41	15,29	1,44	0,25	0,46	1,86
LCA 1 - 2	30,52	12,74	15,42	20,55	16,44	1,65	0,27	0,47	1,85
LCA1 - mean	32,62	12,40	14,96	19,98	15,87	1,55	0,26	0,47	1,86
LCA 2 - 1	35,92	9,52	22,18	17,86	10,40	1,89	0,30	0,45	1,37
LCA 2 - 2	34,73	9,71	23,02	18,02	10,61	1,61	0,26	0,49	1,60
LCA2 - mean	35,33	9,61	22,60	17,94	10,51	1,75	0,28	0,47	1,49
LCA 3 - 1	35,47	6,98	37,31	10,08	6,40	1,65	0,33	0,49	1,36
LCA 3 - 2	31,57	7,48	40,08	10,07	6,85	1,70	0,27	0,51	1,45
LCA3 - mean	33,52	7,23	38,69	10,08	6,62	1,68	0,30	0,50	1,41

3. Vitrification techniques and results

To achieve a potential substitute for PC it is absolutely necessary to keep the glassy constitution of the lignite coal ash after melting. In an earlier work [4] it was tested to melt the lignite coal ashes together with correcting substances stored in a graphite crucible in a Tammann furnace at T >1500°C and afterwards quenched in water. With this process vitrified ashes with glass contents of 100 % were produced. But due to the reducing atmosphere in the graphite crucible the iron content was reduced and elementary iron was obtained, which is absolutely undesirable.

Therefore, two different ways of crucible-free rapid quenching techniques were tested.

First, a CO_2-laser with a power of 9 kW was used for 1 to 2 s to completely melt an amount of 10 g of ash. The rapid cooling was applied by the storage of the

sampleholder in liquid nitrogen. Figure 2 shows the obtained partly vitrified lignite coal ashes after the experiment.

After the experiment thin sections were prepared and the samples were investigated using EMPA (electron microbe probe analysis). In the BSE (backscattered electrons) images (see Fig. 3) different areas with black, whitish and grey colors are visible. They represent different crystallites, so the lignite coal ashes are partly recrystallized.

The glass content of the sample was 43%, evaluated by XRD on the ground sample.

The second process involved the use of a plasma torch with 40 V and 200 A for 1 to 2 min. In figure 4 there is shown an overview of the plasma torch and the experimental setup. The ash was blown into the torch by an injector and melted directly. The glassy particles shown in figure 5 were evacuated and recovered. The gained sample mass was only 15 g. The glass content of the sample was 43%, evaluated by XRD on the ground sample.

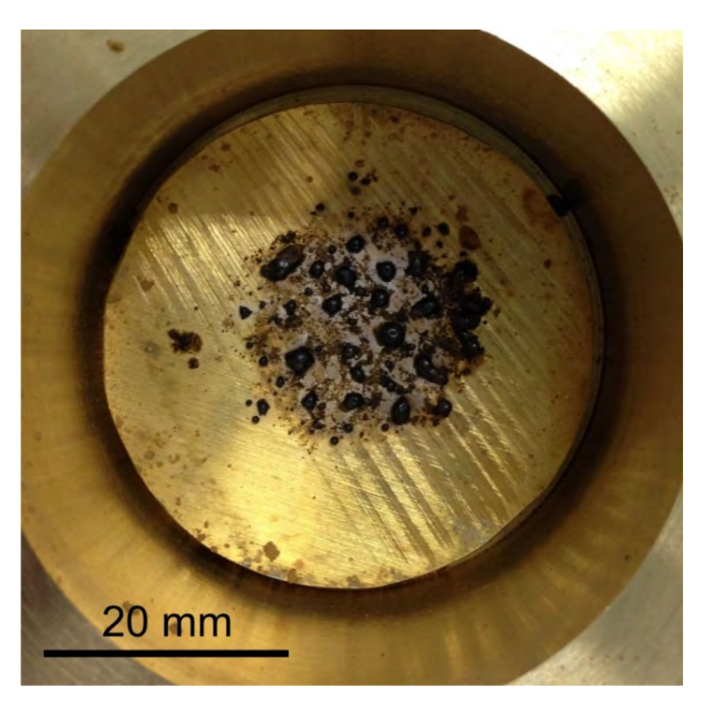


Figure 2: Partially melted lignite coal ashes after the application of the CO_2 laser with a power of 9 kW for 1 to 2 s.

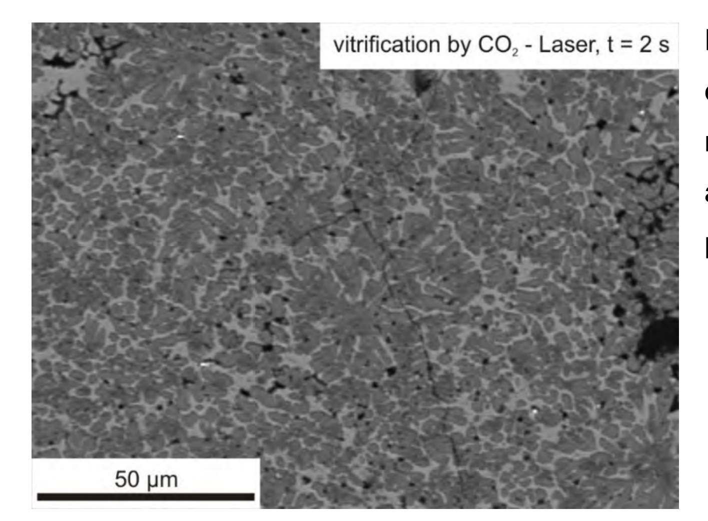


Figure 3: BSE (backscattered electrons) image of the partially melted lignite coal ashes after the application of the CO_2-laser with a power of 9 kW for 1 to 2 s.

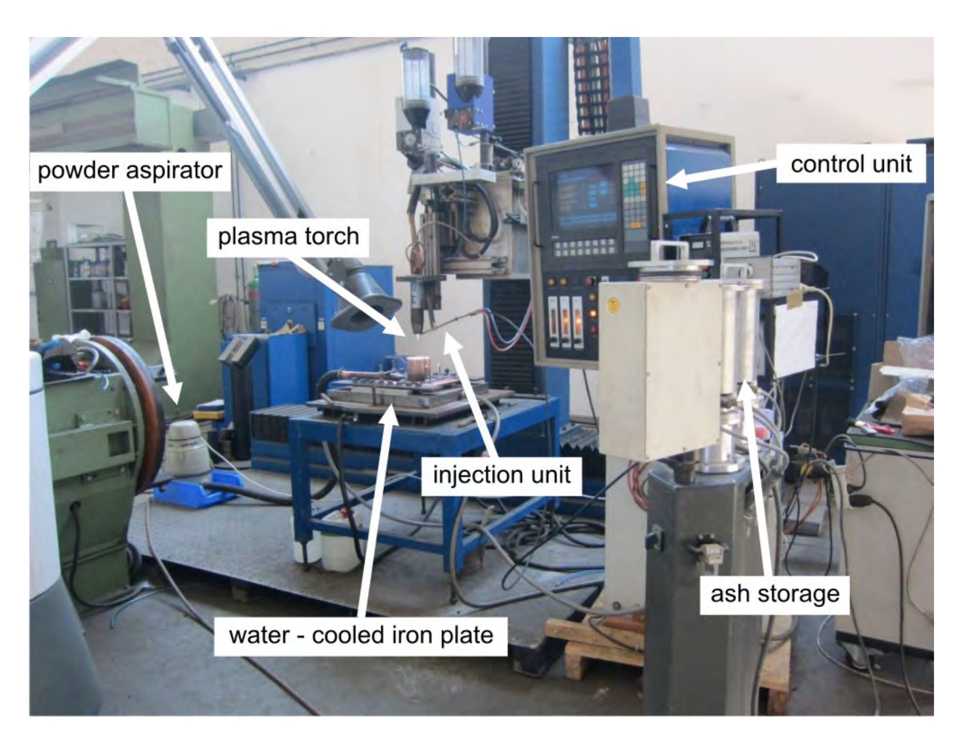


Figure 4: Overview of the used plasma torch where the BFS is injected and directly melted.



Figure 5: Partially vitrified particles recovered after the application of the plasma torch to the lignite-coal ashes.

4. Conclusions

It is remarkable that with both techniques the produced amount of glassy material was 43% even if fast quenching rates were applied.
The full vitrification of the natural lignite coal ashes can only be economical without the addition of correcting substances and with a process that needs low energy and produces big amounts of vitrified material. The gained sample masses were only 10 to 15 g and the consumed energy was not justifiable for the small amount of vitrified sample. The results of this project show that the vitrification of lignite coal ashes is hardly economical at the moment.

References

[1] Locher, F.W.: *Hydraulische Eigenschaften von kalkreichen Gläsern des Systems* CaO-Al_2O_3-SiO_2, Habilitationsschrift TU Clausthal, 1958

[2] Mallmann, R.: *Entwicklung hydraulischer Bindemittel mit rheinischen Braunkohlenfilteraschen*, Dissertation Universität Siegen, 2002

[3] Scholten, T.: *Untersuchung des Festigkeitspotentials von Wirbelschichtaschenaus der Braunkohlenfeuerung*, Projektarbeit TU Clausthal, 2012

[4] Veliz, D.: *Das Verwertungspotential rheinischer Braunkohlefilterasche als Klinkersubstitut*, Masterarbeit TU Clausthal, 2012

Authors:

Dr. rer. nat. Annette Quetscher annette.quetscher@tu-clausthal.de
Prof. Dr. rer. nat. Albrecht Wolter a.wolter@tu-clausthal.de

Clausthal University of Technology
Institute of Nonmetallic Materials
Zehntnerstr. 2A
38678 Clausthal - Zellerfeld, Germany

Kamilov, Kh.; Mukhamedbaev, A.; Tulaganow, A.; Khasanova, M.; Nizamov,T.; Mukhamedbaev, A.

Bindemittel mit wenig Portlandklinker auf Basis von Industrieabfällen

Einleitung

Die Produktion von Portlandzements und seiner Modifikationen nimmt noch immer die führenden Positionen ein, obwohl diese Produktion energie - und ressourcenintensiv ist. Der Hauptenergieanteil wird beim Rohstoffzermahlen und-ausgleichen und Rohstoffgemisch-Brennen in den Drehöfen unter Temperatur von 1450°C verbraucht. mittels der Abreißmaschine DYNA proseq Haftprüfer Pull-off Tester bestimmt.

In diesem Zusammenhang ist es zurzeit sehr aktuell, die Produktion von Mehrstoffbindern unter Anwendung örtlicher Rohstoffe und technogener Industrieabfälle zu erweitern, um die Bauindustrie mit den Bindemitteln zu versorgen, die sich durch gute physikalisch-mechanische Eigenschaften kennzeichnen, den Anforderungen der Normen entsprechen und billig sind. Das trägt nicht nur zur Einsparung der Naturschätze und folglich zur Verbesserung der ökologischen Situation, sonder auch zur bedeutenden Verringerung des Umfangs der Rohstoffbeförderungen bei, was zur Verringerung der Produktionsaufwendungen der Baustoffbetriebe führt.

Es ist bekannt [1], dass jede Art des klinkerarmen Bindemittels mindestens ein Zweikomponentensystem ist, das aus einem Hauptabfall und einem (oder einigen) Härtungsaktivator besteht. Dabei muss der Gehalt an technogenen Abfällen im Vergleich zum Gehalt an Härtungsaktivatoren höher sein.

Die Elektrothermophosphor-Schlacke (ETS) und der Klinkerbrennofen-Staub (KBS) der Portlandzementproduktion sind wichtige Industrieabfälle. Dabei sind die Verarbeitungsmöglichkeiten dieser Abfälle sind noch unbegrenzt.

Rohstoffe und Untersuchungsmethodik

Untersucht wurden die Elektrothermophosphor-Schlacke, der Portlandzementklinker (PZK) und der Klinkerbrennofen-Staub (KBS) von AG „Bekabadzement“. Die chemischen Zusammensetzungen dieser Abfälle sind in der Tab. 1 dargestellt.

Tabelle 1: Die chemische Komponentenzusammensetzung, %

Benennung	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	R_2O	SO_3	Glühverlust
ETS	40,18	0,07	2,9	0,45	5	46, 5	-	0,37	0,91
PZK	24,10	0,29	4,79	5,01	5,40	56,36	2,63	0.30	0,80
KBS	16,46	0,20	3,07	2,89	3,02	42,06	3,15		28,76

Bei den Röntgenphasen-Untersuchungen wurde es festgestellt, dass der Klinkerbrennofen-Staub von AG „Bekabadzement“ hauptsächlich aus dem Kalzit $CaCO_3$, Quarz SiO_2 und der unbedeutenden Beliteinschlüssen (C_2S) besteht. Auf

dem Röntgenogramm gibt es Pike, die mit dem freien Kalziumoxid $CaO_{fr.}$ verbunden sind.

Die Röntgenphasen-Analyse (Abb.2) zeigt, dass die mineralogische Zusammensetzung des Portlandzementklinkers von AG „Bekabadzement“ hauptsächlich aus C_3S, C_2S, C_3A, C_4AF und geringen Einschlüssen des Rankinits und S_2F besteht.

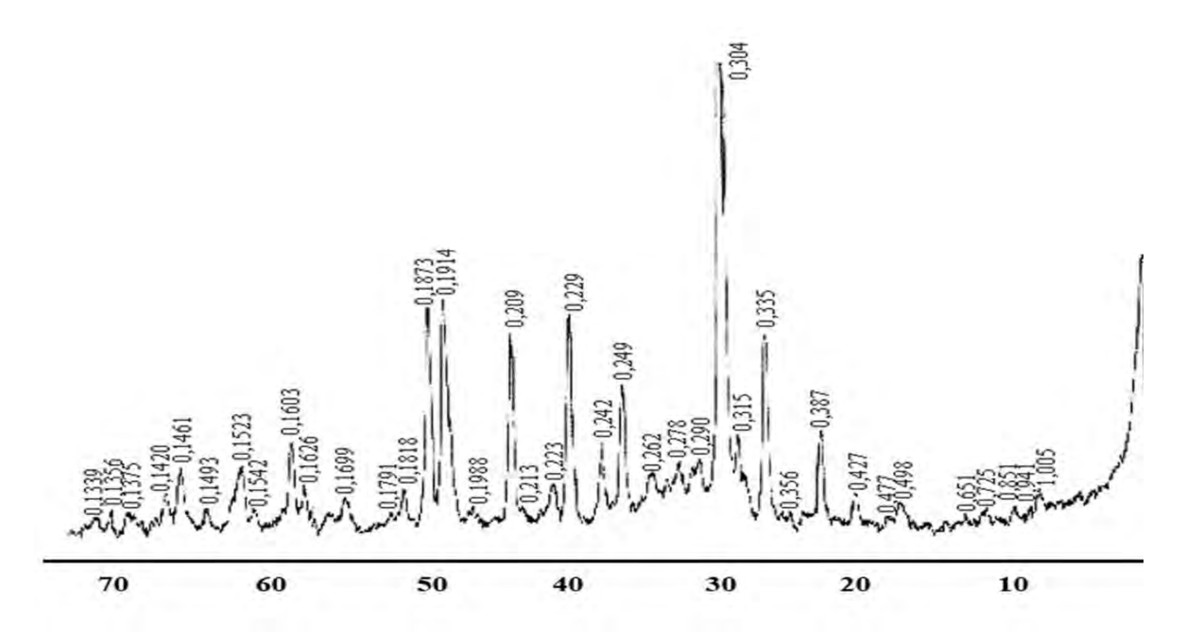


Abb.1: Das Röntgenogramm des Klinkerbrennofen-Staubs von AG „Bekabadzement“

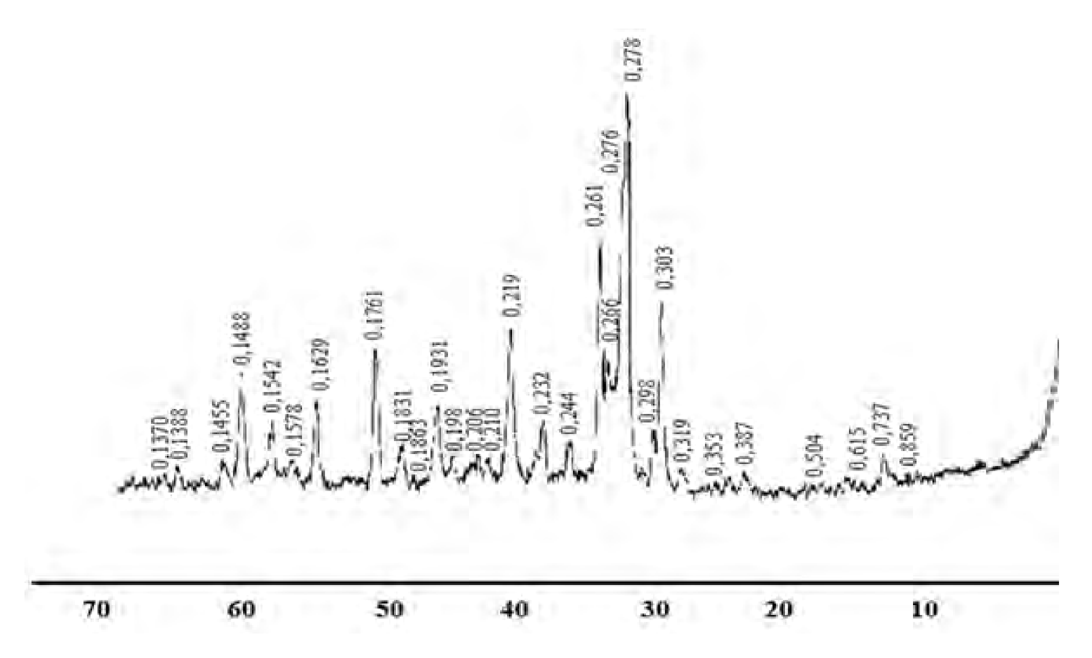


Abb.2: Das Röntgenogramm des Portlandzementklinkers von AG „Bekabadzement“

Die durch gemeinsame Mahlung hergestellten Pulver wurden mit dem Wasser und der wässrigen Lösung der technischen Soda (Dichte:1,05 g/cm^3) angemacht. Die Zementmarke wurde nach dem Schnellverfahren bestimmt. Dabei wurde der Teig von normaler Dichte hergestellt und dann wurden die Würfel mit der Kantengröße von 2cm angefertigt. Um die Einwirkung der Härtungsbedingungen zu untersuchen, wurde ein Teil der Prüfkörper der Wärme-und Feuchtebehandlung unterworfen, der andere Teil der Prüfkörper verhärtete sich unter Normalbedingungen und noch ein Teil der Prüfkörper wurde im Wasser gehalten. Die annähernde Aktivitätswert und folglich die Marke des Bindemittels auf Grund des Schnellversuchs wurden nach der folgenden Formel bestimmt:

$$R_b = 0,7 \cdot R_{t/}$$

Im Laufe der Versuchszeit befanden sich die Prüfkörper unter Laborbedingungen.

Versuchsergebnisse und Ergebnisanalyse

Die Hauptarbeitsgänge der Technologie der Produktion von Mehrstoffbindern sind die Komponentenvermischung oder die gemeinsame Komponentenvermahlung. Man kann annehmen, dass die gemeinsame Komponentenvermahlung bei der gleichmäßigen Komponentenverteilung in der zu vermahlenen Masse maximal effektiv ist. Dazu wurden die erforderlichen Komponentenmengen in einer Laborkugelmühle gemeinsam gemahlen (mechanisch-chemische Aktivierung). Der Komponentengehalt wurde in den folgenden Grenzen variiert (in %): die Elektrothermophosphor-Schlacke – von 68,0 bis 92,50; der Portlandzementklinker – von 0 bis 25,00; der Klinkerbrennofen-Staub- von 0 bis 15,00. Die Mahlzeit wurde von 30 bis 90min variiert [2]. Die Zusammensetzungen der untersuchten klinkerarmen Bindemittel sind in der Tabelle 2 dargestellt.

Tab.2: Die Zusammensetzungen der untersuchten klinkerarmen Bindemittel

№	Die Zusammensetzung, %			Mahlenzeit, Minute	Siebrückstand № 008, %	spezifische Oberfläche m^2/kg
	ETS	PZK	KBS			
1	68	20	12	78	6,70	342,0
2	77	20	3	78	2,52	338,0
3	83	5	12	78	2,32	352,0
4	92	5	3	78	5,87	390,0
5	80	12,5	7,5	30	17,98	244,0
6	80	12,5	7,5	60	4,80	345,0
7	80	12,5	7,5	90	2,83	410,0

Bei der Schaffung von Zusammensetzungen der Mehrstoffbindemitteln, insbesondere der klinkerarmen Bindemitteln ist es unserer Meinung nach notwendig, die Phasenzusammensetzung und chemische Zusammensetzung im System CaO-SiO_2-Al_2O_3 zu betrachten. Zur praktischen Realisation der Idee der Schaffung von Mehrstoffbindemitteln auf Basis des Dreikomponentensystems CaO-SiO_2-Al_2O_3, das als technisches Modell angenommen ist, ist das Vorhandensein von den obenerwähnten Oxiden in den Rohstoffkomponenten notwendig.

Die Hauptanforderung bei der Optimierung der Zusammensetzungen der klinkerarmen Bindemittel ist die Erreichung der erforderlichen Druckfestigkeitsgrenze beim minimal

möglichen Klinkerverbrauch. Bei den Untersuchungen ist es festgestellt (Tab.2), dass die Mengen von Mineralzusätzen neben der Mahldauer auf die Mahlfeinheit einwirken. Es ist auch festgestellt, dass die Mahldauer von 30min ungenügend ist, weil die Rückstandsmenge auf dem Sieb № 0,08 bei der Bindemittelproduktion nicht mehr als 15% betragen muss. Die Erhöhung des Anteils des Klinkerbrennofen-Staubs in den Mehrstoffbindemitteln führt zur Verringerung der Rückstandsmenge auf dem Sieb № 0,08. Das kann man auf die hohe Dispersität dieses Zusatzes zurückzuführen. Es ist auch festgestellt, dass das Ankleben der Masse an der Innenoberfläche der Mühle und den Kugeln bei der Erhöhung des Anteils des Klinkerbrennofen-Staubs und der Mahldauer beobachtet wird. Es ist unzweckmäßig, die Mahlfeinheit des Bindemittels maßlos zu erhöhen. Es gibt Meinungen, dass [4], dass die spezifische Zementoberfläche, bei der die maximale Betonfestigkeit im Frühalter erreicht wird, für die Betonfestigkeit im Alter von 28 Tagen nicht optimal ist. Außerdem hydratisieren die Hochdispersionsteilchen beim Wasseranmachen des Zements so schell, dass sie auf die weitere Härtung nicht einwirken. Es ist festgestellt, dass die Erhöhung des Anteils des Klinkerbrennofen-Staubs zur Abnahme der Schüttdichte führt, während die Erhöhung des Anteils des Portlandzementklinkers zur Steigerung der spezifischen Oberfläche der hergestellten Pulver führt. Es ist festgestellt (Tab.3), dass die Härtungsbedingungen neben der Zusammensetzung auf die Festigkeit der klinkerarmen Bindemittel bedeutend einwirken. Die Untersuchungen zeugen davon, dass die Festigkeit der Prüfkörper aus dem klinkerarmen Bindemittel mit der spezifischen Oberfläche S_{sp} = 244m^2/kg nach der Härtung unter Normalbedingungen im Laufe von 28 Tagen 28MPa beträgt. Die Prüfkörper, die im Laufe von 28 Tagen im Wasser gehalten wurden, sind zerfallen. Die Festigkeit der Prüfkörper, die der Wärme- und Feuchtebehandlung unterworfen wurden, beträgt nur 17,9MPa. Die Festigkeit der übrigen Bindergemische, die mit dem Wasser angemacht wurden, ist im Vergleich zur Festigkeit der Prüfkörper, die sich unter Normalbedingungen verhärteten, um das 1,113-1,75fache höher.

Tab.3: Die Festigkeit der klinkerarmen Bindemittel

№	Druckfestigkeit (MPa), mit Anmachflüssigkeit					
	Wasser			wässrige Sodalösung		
	Härtungsbedingungen					
	Normalbedingungen, 28 agen	Wärme-und Feichtebehandlung	Wasserhaltung, 28 Tagen	Normalbedingungen, 28 Tagen	Wärme-und Feichtebehandlung	Wasserhaltung, 28 Tagen
1	18,05	29,0	28,1	25,2	22,8	28,4
2	15,7	21,3	37,3	25,9	33,6	33,3
3	17,9	31,2	Prüfkörperbruch	22,7	19,3	13,7
4	11,9	21,7	Prüfkörperbruch	23,5	24,8	8,9
5	28,8	17,9	Prüfkörperbruch	28,0	13,9	17,4
6	24,6	28,9	23,4	29,5	22,7	25,6
7	25,2	28,6	30,4	27,7	24,2	25,7

Die Untersuchungen zeugen davon, dass die Festigkeit der klinkerarmen Bindemittel, die mit der wässrigen Sodalösung angemacht wurden und sich unter Normalbedingungen im Laufe von 28 Tagen verhärteten, im Vergleich zu Bindemitteln,

die mit dem Wasser angemacht wurden, höher ist. So ist die Festigkeit der Gemische № 3 und № 4, die den Portlandzementklinker in der Höhe von 5% enthalten, beim Anmachen mit der wässrigen Sodalösung im Vergleich zur Festigkeit der Gemische, die mit dem Wasser angemacht wurden, um das 1,27 und 1,97fache entsprechend höher.

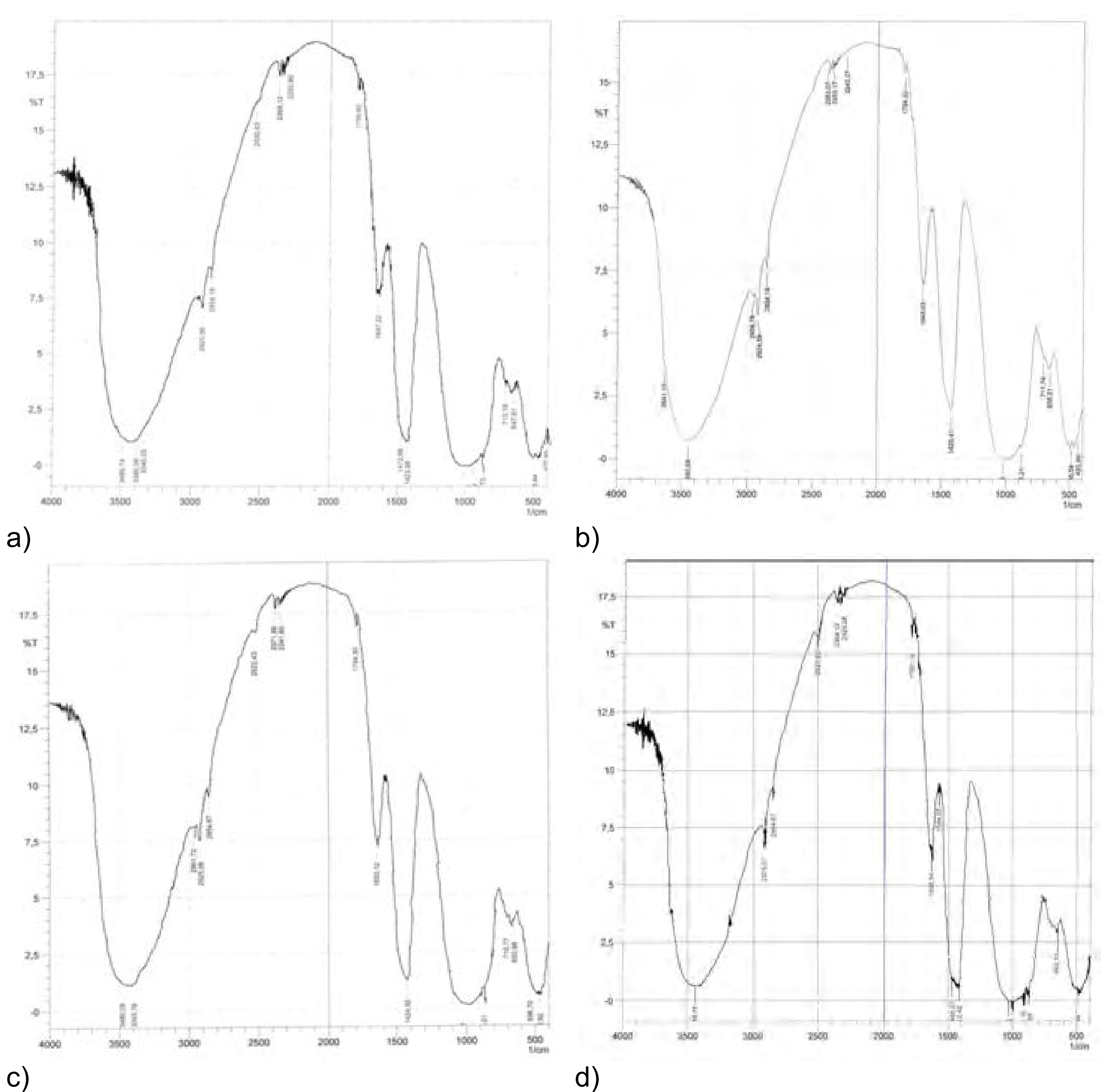


Abb. 3: Infrarotspektren der klinkerarmen Bindemittel, die sich im Wassermedium härteten, nach 90 Tagen: Die mit dem Wasser angemachten Gemische a) № 2, b) № 7; die mit der wässrigen Sodalösung angemachten Gemische c) №2, d) №7 (Zusammensetzungen s. in der Tab. 2).

Die röntgenografischen Untersuchungen des klinkerarmen Bindemittels geben keine klaren Diffraktogramme infolge der Amorphie des Hüttensandes. Die Röntgenphasenuntersuchungen zeigen, dass die Phasenzusammensetzung der Neubildungen im Mehrstoffbindemittel hautsächlich aus den hydratisierten Mineralien des Portlandzementklinkers besteht. Auf den Röntgenogrammen werden auch die Pike beobachtet, die mit dem Portlandit und Kalziumkarbonat verbunden sind. Während der Untersuchungen ist es festgestellt, dass die Neubildungsmenge vom Prozentgehalt

des Portlandzementklinkers und Klinkerbrennofen-Staubs abhängt. Davon zeugt die Intensität der Pike auf dem Röntgenogramm. Die Infrarotspektrogramme (Abb.3) bestätigen die erhaltenen Ergebnisse. Die Absorptionsintensität zeugt vom Vorhandensein von obenerwähnten Neubildungen.

Zusammenfassung

Es ist festgestellt, dass die Mengen von Mineralzusätzen neben der Mahldauer auch auf die Mahlfeinheit des klinkerarmen Bindemittels einwirken. Die Erhöhung der Menge vom Klinkerbrennofen-Staub in den Mehrstoffbindemitteln führt zur Verringerung des Siebrückstandes auf dem Sieb № 8. Es ist auch festgestellt, dass das Ankleben der Masse an der Innenoberfläche der Mühle und den Kugeln bei der Erhöhung des Anteils des Klinkerbrennofen-Staubs und der Mahldauer beobachtet wird.

Es ist festgestellt, dass die Härtungsbedingungen neben der Zusammensetzung auf die Festigkeit des klinkerarmen Bindemittels bedeutend einwirken. Die Festigkeit der Prüfkörper, die mit dem Wasser angemacht und der Wärme-und Feuchtebehandlung unterworfen wurden, ist im Vergleich zur Festigkeit der Prüfkörper, die sich unter Normalbedingungen verhärteten, um das 1,113-1,75fache höher.

Bei den Infrarotuntersuchungen ist es festgestellt, dass die Neubildungen der klinkerarmen Mehrstoffbindemittel aus vom Standpunkt der Phasenzusammensetzung hauptsächlich aus den hydratisierten Mineralien des Portlandzementklinkers bestehen.

Literarur

[1] Малинина Л. А., Башлыков Н. Ф. *О концепции изготовления малоклинкерных и бесклинкерных вяжущих на основе взаимосочетаемых техногенных отходов* //Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. - 2006. - №10. - с. 34-35.

[2] Мухамедбаев Аг.А., Камилов Х.Х., Хасанова М.К., Нарзиев Ж.Ғ. *Процесс помола минеральношлаковых композиций.* //VIII-Respublika yosh kimyogarlar konferensiyasi materiallari “Bioorganik kimyo fani muammolari”, 21-22 noyabr. Namangan, 2014, I tom.-84-86 b.

[3] Аг.А. Мухамедбаев, Х.Х. Камилов, А.А. Мухамедбаев, А.А. Тулаганов, М.К. Хасанова. *Метод определения тонкости помола вяжущих материалов*. «Композицион материаллар ва улардан маҳсулотлар олишнинг прогрессив технологиялари». Республика илмий-техникавий конференцияси материаллари. 28-29 апрел 2015 й. Ташкент-2015. С. 227-278.

[4] *Теория цемента* /Под ред А. А. Пащенко.— К.: Будівельник, 1991,- 168 с.:

Autoren

Dr.-Ing. Kh. Kamilov
Master Ag. Mukhamedbaev
Dr.-Ing. habil, Prof. A. Tulaganow
Dr.-Ing. M. Khasanova

Taschkenter Hochschule für Architektur und Bauwesen
Nawoi Str.13. Taschkent. Usbekistan,
ScienceCemTech@mail.ru

Mukhamedbaev, A.

Taschkenter chimiko-technologische Institut
Nawoi Str.13. Taschkent.
Usbekistan

Sturm, P.; Gluth, G. J. G.; Brouwers, H. J. H.; Kühne H.-C.

Structural Investigations on one-part geopolymers with different chemical composition

1. Introduction

Geopolymers are promising alkali activated materials with a wide range of possible applications like heat-resistant coatings and adhesives or concretes with lower CO_2 emissions than conventional Portland cement-based systems [1-7]. Conventional (“two-part”) geopolymers are synthesized by an activation of aluminosilicate feedstocks like metakaolin or blast furnace slags with highly alkaline solutions like sodium hydroxide solutions and/or water glass solutions.

A more recent approach are so called one-part geopolymers, where the alkaline activator is provided in solid form, so that only water has to be added to initiate the geopolymerisation reaction [8]. The handling of alkaline solutions is avoided, which possesses several advantages compared to conventional geopolymers, in particular regarding safety and health issues, and, thus, it improves economic and social acceptance of these binders [8, 9]. However, the new formulations are less exhaustively studied and the knowledge about conventional geopolymers cannot simply be transferred to this new class of binders.

2. Experimental program

2.1. Raw Materials

One-part geopolymer mixes were synthesized from two silica feedstocks and sodium aluminate (SA). Commercial microsilica (MS) as well as an industrial by-product from the chlorosilane production (CR) were applied as silica feedstocks. All feedstocks were characterized by chemical analysis (ICP-OES, Tab. 1) and XRD (Fig. 1). Additionally the particle size distributions of the silica sources were investigated using Laser granulomtery. 100 % of the MS particles are smaller than 1.1 µm, whereas 99.98 wt.-% of CR are smaller than 63 µm (d_{50} = 6.83 µm).

Tab. 1: Chemical composition of the feedstocks

component	MS **m[%]**	CR **m[%]**	$NaAlO_2$ **m[%]**
SiO_2	95.16	84.23	0.61
Al_2O_3	0.17	4.18	60.85
Fe_2O_3	0.04	0.43	0.06
TiO_2	<0,01	0.06	0.00
CaO	1.71	2.97	0.26
MgO	0.28	0.17	0.02
Na_2O	0.19	0.22	36.07
K_2O	0.65	0.03	0.03
SO_3	0.25	0.16	0.16
Cl^-		1.36	
LOI	1.12	5.08	1.73

XRD indicates just a hump for the silica feedstock MS (Fig. 1) and residues of silicon carbide (PDF # 01-089-4793). In fact it almost completely consists of amorphous silica. CR diffractograms indicate some minor crystalline impurities like calcite (PDF # 01-086-0174) and quartz (PDF # 00-046-1045). Sodium aluminate indicates an almost stoichiometric Na/Al ratio of 0.975 mol/mol. Besides dry sodium aluminate (PDF # 00-033-1200) XRD (Fig. 1) also small amounts of hydrated phase (PDF # 01-083-0315) and because of the carbonation tendency also small amounts of natrite (PDF # 01-072-0628) were found. The LOI of 1.73 wt.-% (< 0.2 wt.-% CO_2) is in line with the identified low amounts of hydrated phase.

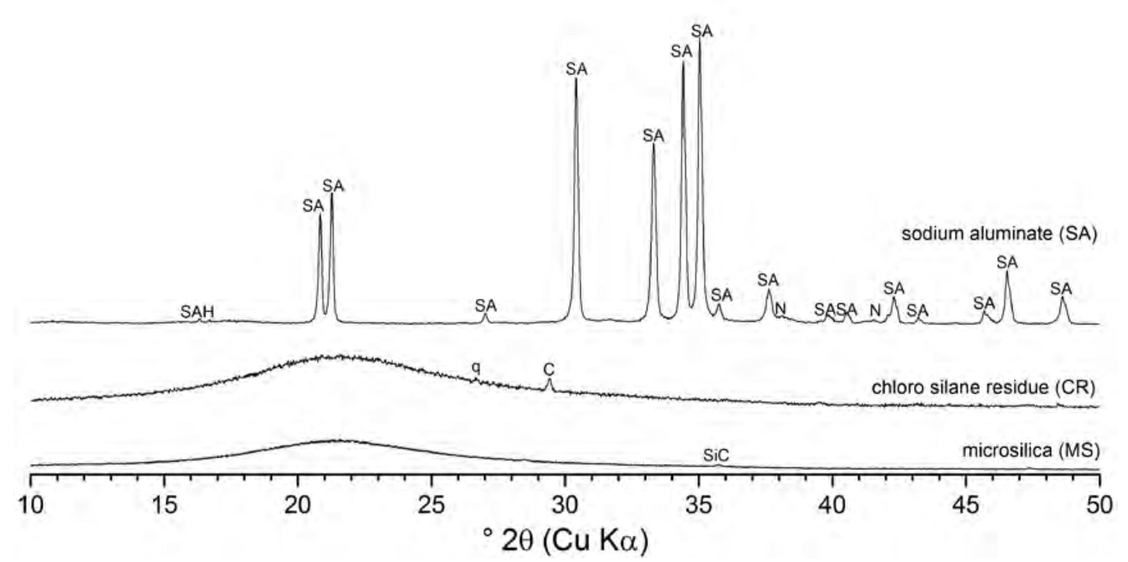


Fig. 1: XRD of the feedstocks (SAH = sodium aluminate hydrate; N = natrite; C = calcite) – sodium aluminate sample was measured with a sampling rate of 0.02 ° 2θ and speed of 1° 2θ per minute (due to its hygroscopic character and the carbonation tendency)

2.2. Experimental Process

Geopolymer formulations were synthesized blending the preferred amounts of silica and alumina (sodium aluminate) followed by adding water to a nominal water/binder ratio (w/b) of 0.5 by mass. Fresh pastes were mixed in a contact free planetary centrifugal mixer for two minutes at a rotation speed of 2000 rpm. Homogenized pastes were moulded into 20 mm x 20 mm x 20 mm cube moulds and cured at 80 °C in an oven for three days. After cooling down to ambient temperature compressive strength tests were performed using a ToniPRAX device at a loading rate of 240 N/s (0.6 MPa/s). For further structural investigations the cracked samples were ground to powders (< 0.063 µm) in a disc mill (15 sec.) and stored in a desiccator. The following molar mix designs are considered:

- SiO_2/Al_2O_3 = 2 [mol/mol] = high alumina samples
- SiO_2/Al_2O_3 = 3.5 [mol/mol] = medium composed samples
- SiO_2/Al_2O_3 = 6 [mol/mol] = high silica samples

Phase contents of the hardened geopolymers were investigated with XRD (Rigaku Ultima IV diffractometer, Cu Kα (λ = 1.5419 Å)) at a sampling rate of 0.01 ° 2θ and a sampling speed of 0.2 ° $2\theta^{-min}$. Infrared spectroscopic investigations followed using a

Bruker Tensor 27 device with a diamond ATR modul at a resolution of 4 cm^{-1}. Thermogravimetric (TG) investigations were performed with a Netzsch STA 449 C Jupiter device in N_2- atmosphere and at a heating rate of 5 K^{-min} - treating on average 20 mg samples mass.

3. Results and discussion

After three days of curing the compressive strength performance varies depending on the silica source and the starting mix design. While the compressive strength of MS based geopolymers increases with increasing silica content, the trend for the CR based ones is basically contrary but with significant lower absolute differences depending on the mix design - compared to the MS series. Furthermore the absolute values are lower for CR based mixes (Fig. 2), except for the high alumina samples (SiO_2/Al_2O_3 = 2 mol/mol).

The maximum detected compressive strength is almost 19 MPa for MS based high silica samples (SiO_2/Al_2O_3 = 6 mol/mol). For silica CR the high alumina specimens show the highest compressive strength (13.5 MPa).

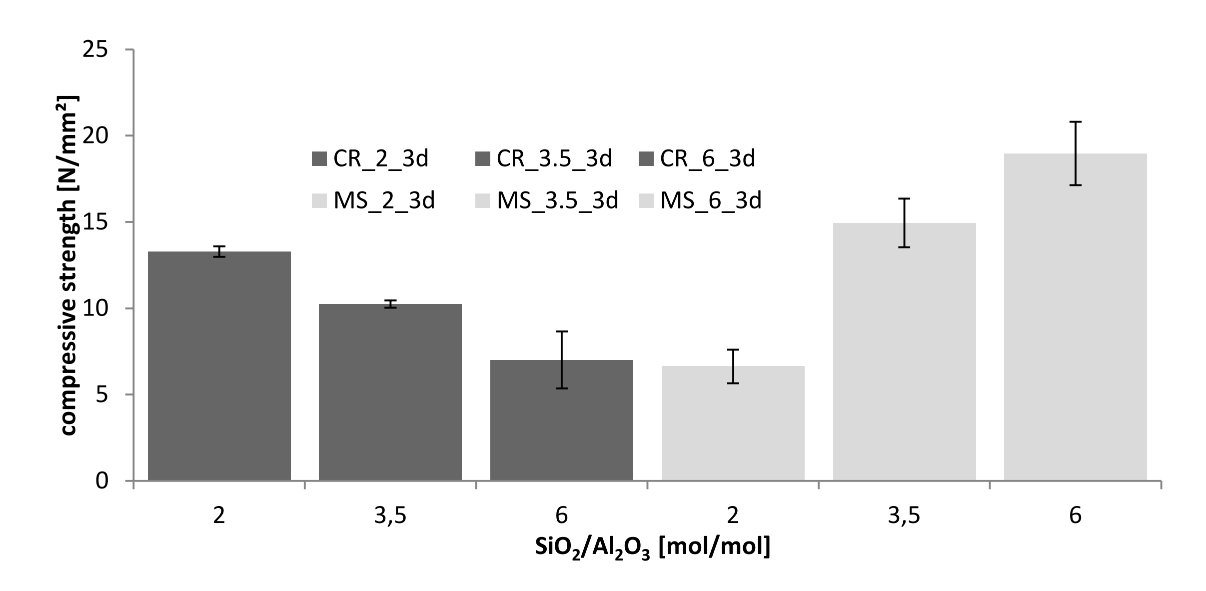


Fig. 2: Compressive strengths of the different composed one-part mixes. Every column represents the average of three test values.

Parts of the structural investigations were applied to one day cured specimens. Previous studies showed that the reaction stops after one day of curing and afterwards no further change of the phase content can be observed [10, 11]. XRD indicates high amounts of crystalline compounds in the hardened samples. Major crystalline phases in the cured geopolymer systems are hydrated zeolite A (PDF # 00-039-0222) and hydrosodalite (PDF # 00-042-0216) for silica MS based samples. Depending on the starting composition, the relative amounts of zeolite A and hydrosodalite vary (Fig. 3). Basically, with increasing alumina content the relative amount of hydrosodalite increases versus the relative amount of zeolite A. As a consequence of carbonation,

high alumina samples also include small amounts of thermonatrite (PDF # 00-008-0448).

In CR based geopolymers besides zeolite A, no hydrosodalite appears but sodalite sensu stricto (PDF # 01-072-0029) as well as small amounts of faujasite (PDF # 00-038-0239) and zeolite EMT (PDF # 00-046-0566) - in the high alumina samples. In case of CR based geopolymers quartz and calcite are residues from the silica feedstock CR.

Like for the compressive strength, the differences in phase content between the different mix designs are lower for the CR series. Compared to the silica feedstocks the amorphous hump broadens in direction of higher °2 θ values. This hump represents the geopolymers as well as remaining silica from the feedstocks (for CR/MS_3.5 and _6). It was already proofed that depending on the starting composition the geopolymerisation reaction stops in an incomplete state [11].

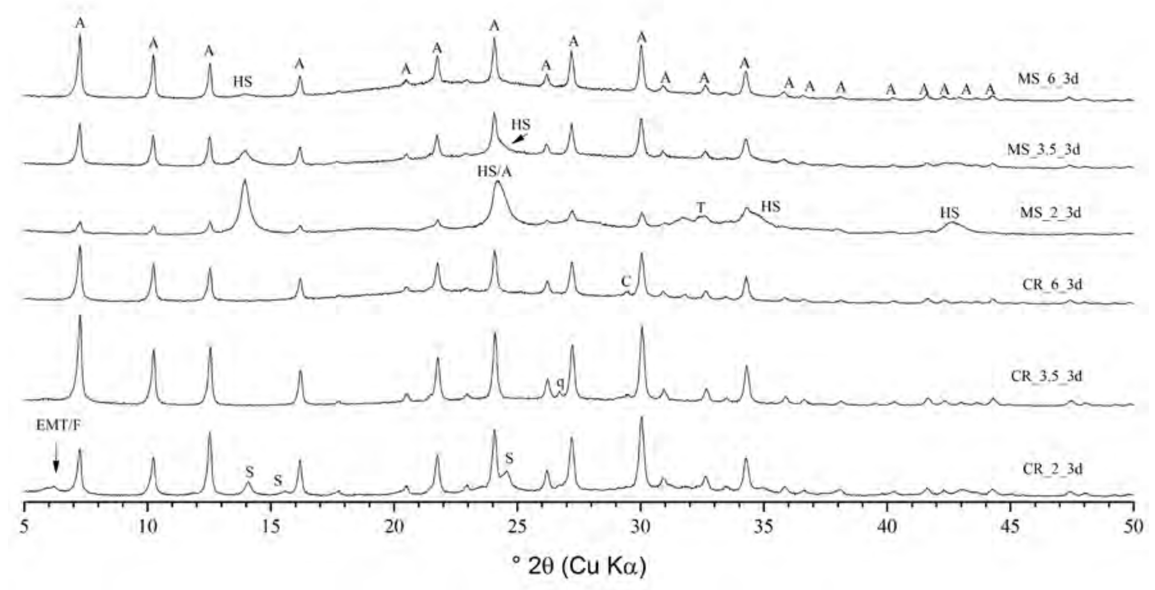


Fig. 3: Results of the XRD investigations of three days cured geopolymer mixes (A = zeolite A; HS = hydrosodalite; q = quartz; C = calcite; EMT = zeolite EMT; F = faujasite, T = thermonatrite)

ATR FT-IR spectroscopy indicates characteristic weak absorption bands at about 3400 cm^{-1} and 1650 cm^{-1} that are related to overlapping stretching vibrations as well as the rocking vibration of included water and OH- bonds (not shown).

The strongest absorption band in the hardened geopolymers occurs between 987 cm^{-1} and 968 cm^{-1}. In this context the band shifts to lower wavenumbers with increasing alumina content of the starting mix (Fig. 4) which fits the reported behavior of aluminosiliceous tectosilicates [10] quite well. These signals correspond to the asymmetric stretching vibration (v_{as}) of Si-O-T (T = Si or Al) tetrahedra. Silica feedstocks (MS, CR) have a strong absorption band at 1055 cm^{-1}. This signal represents the asymmetric stretching vibration of Si-O-Si bonds of the amorphous silica [10].

Medium strong to strong absorption bands around 800 cm^{-1} are related to the symmetric stretching vibration of Si-O-Si bonds. They are just presented in the silica sources and high silica geopolymer samples, which indicates an incomplete reaction.

These results are in line with previous determined degrees of reaction for the considered mixes [11]. Medium weak signals between 660 cm^{-1} and 667 cm^{-1} in the geopolymer samples are related to the symmetric stretching vibration of Si-O-T (T = Si or Al). They are not present in the silica sources. The absorption maxima occur at slightly higher wavenumbers than the ones reported for zeolite A and hydrosodalite [12].

In all considered geopolymer samples, medium strong bands between 549 cm^{-1} and 551 cm^{-1} can be found, which fits the double ring vibration of zeolite A (550 cm^{-1}) quite well [12]. Furthermore, medium strong signals between 540 cm^{-1} and 600 cm^{-1} are characteristic for secondary building units (SBU), in particular double ring vibrations in zeolites [12]. Signals between 455 cm^{-1} and 457 cm^{-1} are caused by the bending vibration of T-O (T = Si or Al). These signal locations are slightly lower than the ones reported for zeolite A [12]. Relative intensity difference between this bending vibration and the supposed double ring vibration can be used as a further indicator for the presence of other phases like residues of the raw material. Depending on the silica content, the degree of reaction varies [11].

Signals at 620 cm^{-1} and 415 cm^{-1} in high alumina MS based specimens are most likely caused by remaining sodium aluminate. These bands also occur in the spectrum of the sodium aluminate feedstock. Furthermore ^{27}Al MAS-NMR also indicates remaining sodium aluminate for this mix (results not shown).

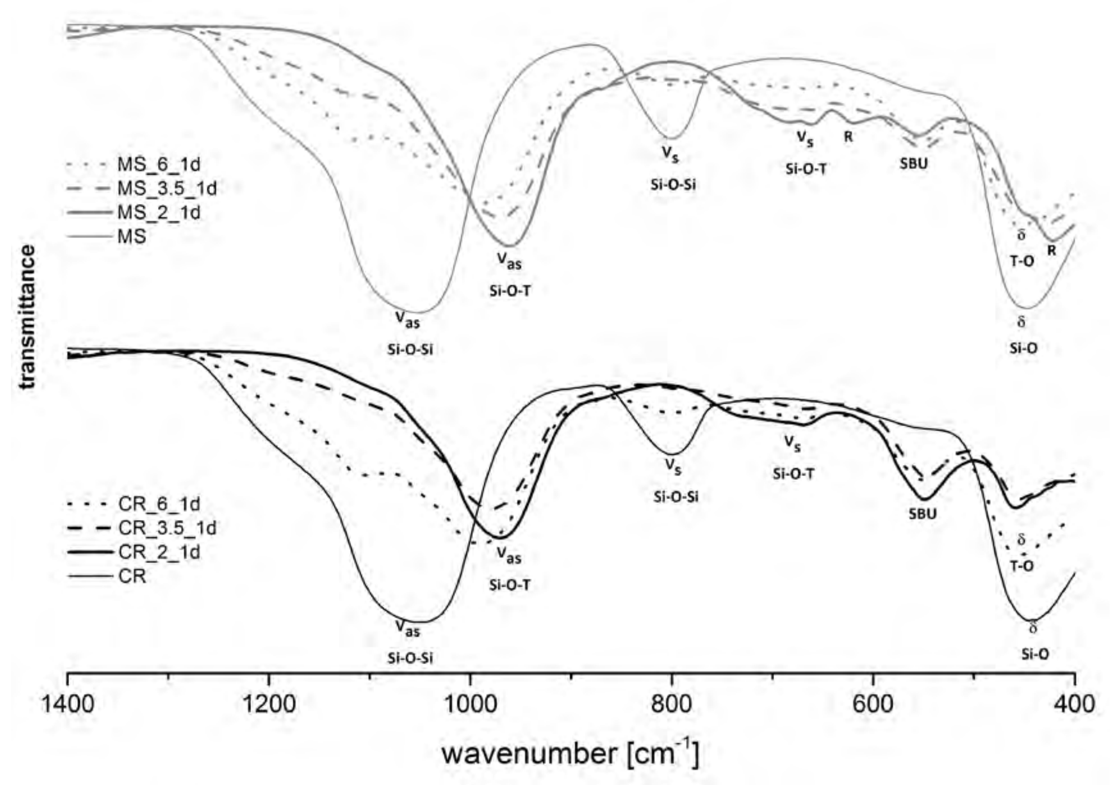


Fig. 4: IR spectra of the silica feedstocks and one day cured geopolymers between 1400 cm^{-1} and 400 cm^{-1} (v_{as} = asymmetric stretching vibration, v_s = symmetric stretching vibration; δ = bending vibration, SBU = secondary building unit (zeolites), R = remaining SA)

Regarding the results of the thermal analysis all considered geopolymers show a gradual dehydration behavior. The most dominant mass loss of on average ~ 7.2 m.-% follows between 100 °C and 200 °C. A further significant mass loss of ~ 3.2 m.-% on average appears up to 400 °C. This dehydration range correlates quite well with reported data for zeolite A and hydrosodalite [13, 14]. Between 200 °C and 400 °C the mass loss on average reduces by 50 % compared to the first significant step up to 200 °C.

Equal composed medium and in particular high silica samples indicate quite a similar dehydration behavior up to 400 °C. Above temperatures of 200 °C high alumina CR based specimens indicate greater mass loss than the comparable MS based ones. For CR based samples the overall mass loss increases with increasing alumina content. For MS based samples medium and high alumina samples show almost equal final mass losses. Both are greater than the mass loss of the high silica sample. For equal composed mixes, the CR specimens always have a bigger final mass loss than the MS ones. This is basically related to the impurities in the CR based systems. Additionally, the high alumina CR sample has significant higher water content after drying in a desiccator than the comparable MS based one.

Up to 1000 °C the samples lost further ~ 2.2 % of mass. The CR series all show a clear step above 800 °C which is mainly related to escaping CO_2 from the decomposition of included calcite. Except for the high alumina sample (MS_2_1d) there is only a low continuous further mass loss above 400 °C of about 1 %. The full assignment of the low mass loss above 400 °C is difficult in a context of overlapping crystalline and amorphous phases of reaction products and remaining feedstocks.

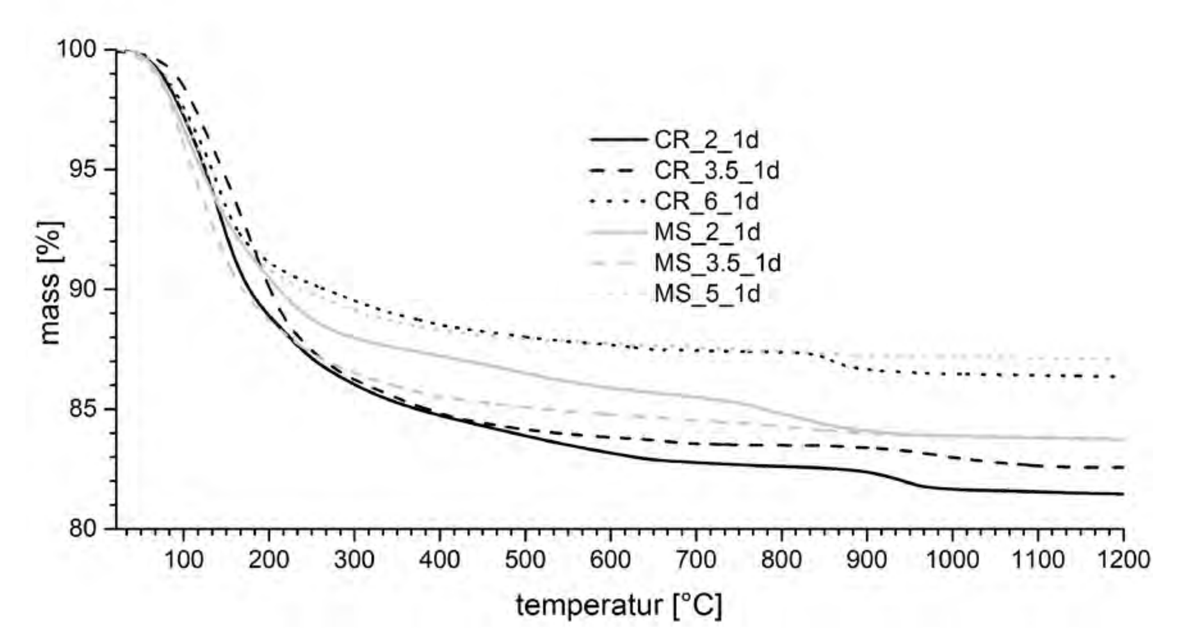


Fig. 5: results of the TG analysis of one day cured samples in nitrogen atmosphere and a heating rate of 5 K^{-min}

4. Conclusions

This contribution shows that the mineralogical properties of the considered MS based one-part geopolymer mixes are strongly influenced by the mix design. With changing silica/alumina- ratio in the starting composition the relative amount of the dominant reaction products in the hardened pastes significantly varies. Basically, the more silica is in the mix, the lower is the included hydrosodalite content and simultaneously the higher is the final compressive strength.

In contrast to that the changes of the phase content depending on the mix design are much lower for the silica CR based mixes. Zeolite A is always the main phase. Only for the high alumina samples (CR_2) further crystalline reaction products can be found. In this context also the compressive strength is less varying than for the MS based samples whereas the maximum reachable strength is more than 5 MPa lower than the maximum for MS geopolymers (Fig. 2).

References

[1] Bell, J.; Gordon, M.; Kriven, W.: *Use of geopolymeric cements as a refractory adhesive for metal and ceramic joins, Advances in ceramic coatings and ceramic-metal systems*, Ceramic engineering and science proceedings. Westerville: American Ceramic Society (2005) 26(3), S. 407-413

[2] Duxon, P.; Provis, J. L.; Lukey, G. C.; Palomo, A.; van Deventer, J. S. J.: *The role of inorganic polymer technology in the development of 'green concrete'*, Cem Concr Res (2007) 37, S.1590-1597

[3] Herr, R.: *Geopolymere - eine neue mineralische Baustoff-Generation für den Brandschutz von Ingenieurbauwerken*, IEMB Info 2004/7

[4] Krivenko, P. V.; Kovalchuk, G. Y.: *Directed synthesis of alkaline aluminosilicate minerals in a geocement matrix*, J Mater Sci (2007) 42, S. 2944-2952

[5] Krivenko, P. V.; Pushkavera, J. K.; Sukhanevich, M. V.; Guziy, S. G.: *Fireproof coatings on the basis of alkaline aluminum silicate systems, Developments in strategic materials*, Ceramic engineering and science proceedings (2009) 29(10), S. 129-142

[6] Temuujin, J.; Minjigmaa, A.; Rickard, W.; Van Riessen, A.: *Thermal properties of spray-coated geopolymer-type compositions*, J Therm Anal Calorim (2012) 107, S. 287-292

[7] Temuujin, J.; Rickard, W.; Lee, W.; Van Riessen, A.: *Preparation and thermal properties of fire resistant metakaolin-based geopolymer-type coatings*, J Non-Cryst Solids (2011)357, S. 1399-1404

[8] Hajimohammadi, A.: Provis, J. L.; van Deventer, J. S. J.: *One-part geopolymer mixes from geothermal silica and sodium aluminate*, Ind Eng Chem Res (2008)47, S. 9396-9405

[9] Duxon, P.; Provis, J. L.: *Designing precursors for geopolymer cements*, J Am Ceram Soc (2008) 91(12), S. 3864-3869

[10] Sturm, P.; Gluth, G. J. G.; Lindemann, M.; Greiser, S.; Jäger, C.; Brouwers, H. J. H.: *Structural Investigations on One-Part Geopolymers after different Drying Regimes*, Proceedings of the 34th Conference on Cement and Concrete Science (2014) 34, S. 37-40

[11] Sturm, P.; Greiser, S.;Gluth, G. J. G.; Jäger, C.; Brouwers, H. J. H.: *Degree of reaction and phase content of silica-based one-part-geopolymers investigated using chemical and NMR spectroscopic methods*, J Mat Sci (2015), submitted

[12] Flanigen, E. M.; Khatami, H.; Szymanski, H. A.: *Infrared structural studies of zeolite frameworks, Molecular sieve zeolites, American Chemical Society*, (1974) 101, S. 201-229

[13] Felsche, J.; Luger, S.: *Structural Collapse or Expansion of the Hydro-Sodalite Series* $Na_8[AlSiO_4]_6(OH)_2.nH_2O$ *and* $Na_6[AlSiO_4]_6 \cdot nH_2O$ *Upon Dehydration*, Ber Bunsenges, Phys Chem (1986) 90,S. 736-742.

[14] Felsche, J.; Luger, S.: *Phases and thermal decomposition characteristics of hydro-sodalites* $Na_{6+x}[AlSiO_4]_6(OH)_x \cdot nH_2O$, Thermochim Acta (1987) 118, S. 35-55

Autors:

M.Sc. Patrick Sturm
Bundesanstalt für Materialforschung
und –prüfung, Berlin
Unter den Eichen 87

12205 Berlin

patrick.sturm@bam.de

Dr.-Ing. Gregor J. G. Gluth
Bundesanstalt für Materialforschung
und –prüfung, Berlin
Unter den Eichen 87

12205 Berlin

gregor.gluth@bam.de

Prof. Dr. Ir. H.J.H. (Jos) Brouwers
Eindhoven University of Technology
P.O. Box 513 - Vertigo 6.10

5600 MB Eindhoven

jos.brouwers@tue.nl

Dr.-Ing. Hans-Carsten Kühne
Bundesanstalt für Materialforschung
und –prüfung, Berlin
Unter den Eichen 87

12205 Berlin

hans-carsten.kuehne@bam.de

Higl, J., Lindén, M.

A confocal Raman microscopy (CRM) and ATR-IR spectroscopy study of monoclinic C_3S hydration

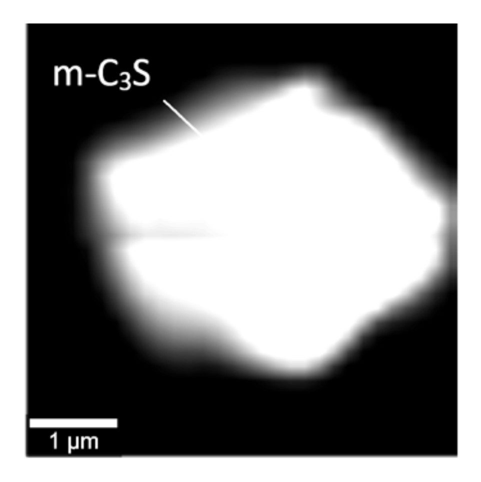
1. Introduction

One of the important experimental problems related to the study of cement hydration is the determination of both bulk kinetic parameters and microstructure development simultaneously. A solution to this dilemma could be provided through the use of CRM and ATR-IR spectroscopy as complementary vibrational techniques, which require limited sample preparation and, unlike X-ray diffraction, are not limited to the investigation of crystalline phases. Hence, the focus of this study was the local characterization of hydration products (e.g. C-S-H) via Raman image analysis as well as an *in situ* bulk examination of reactant and product development at early ages using ATR-IR spectroscopy during hydration of monoclinic C_3S (m-C_3S).

2. Experimental

Raman and ATR-IR spectroscopic investigations were performed at defined times after hydration. The hydrated m-C_3S samples were obtained by mixing the anhydrous material with demineralized water with a water-to-solid-mass ratio of 0.5. For Raman measurements, the mixed material was spread on microscope slides, covered with a coverslip and analyzed at two times at around 5 h and 24 h after the coverslip was removed using a raster scanning confocal Raman microscope (alpha300 R, WITec GmbH). For ATR-IR investigations the hydrated sample was put in a sealed measurement cell and continuously analyzed between 0 and 24 h in steps of 15 min using an ATR-IR spectrometer (Tensor 27, Bruker Optik GmbH).

3. Results and discussion



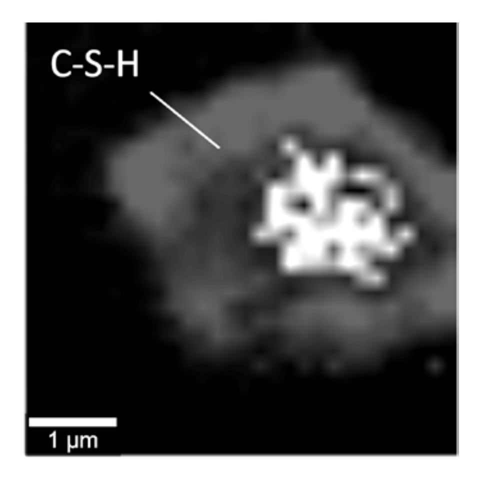


Fig.1: Raman image analysis of a still anhydrous and partly hydrated m-C_3S particle after a hydration time of 5 h (left) or 24 h (right), respectively.

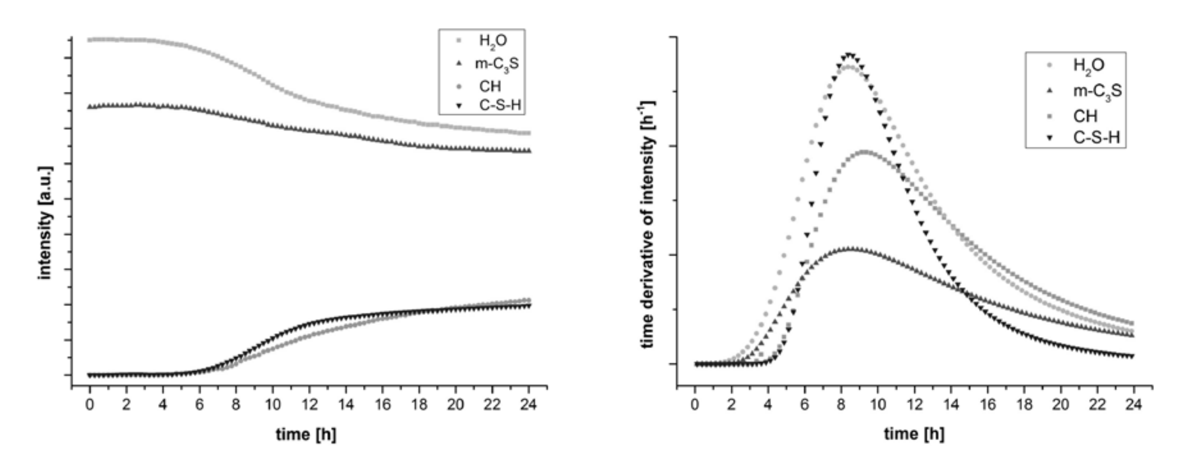


Fig.2: Evaluated *in-situ* ATR-IR spectroscopy study of m-C_3S hydration between 0 and 24 h.

Fig. 1 displays two Raman measurement-based illustrations of an anhydrous m-C_3S particle before (5 h) and after (24 h) being partly converted to poorly-crystalline C-S-H phases. The color-coded Raman image clearly shows a distinct layer of C-S-H phases after 24 h, including a region in the center where hydration has not been continued. This local Raman microscopic investigation was accompanied by a complementary ATR-IR bulk probe, which reveals the development of all relevant reactants (H_2O and m-C_3S) and products (CH and C-S-H) between 0 and 24 h at a glance (Fig. 2). This ATR-IR study indicates that consumption of reactants is temporally not overlapping with the development of the hydration products at a later stage (shift of around 2 h).

4. Conclusions

The aim of this study was the local characterization of hydration products (using CRM) as well as an *in situ* bulk examination of reactant and product development (using ATR-IR spectroscopy) at early ages during hydration of m-C_3S. When comparing the results of CRM with ATR-IR spectroscopy, there is only limited decrease in the m-C_3S amount seen via ATR-IR, although the Raman image would suggest solid conversion of m-C_3S into C-S-H. This points out that there remain distinct differences when observing either local or bulk dimensions. Moreover, ATR-IR spectroscopy tells that consumption of reactants is temporally not precisely overlapping with the development of hydration products. As a result of this observation, the hydration course cannot be regarded as a process where consumption of reactants depends only on product growth. This outcome is in disagreement with recent hydration studies based on state-of-the-art nucleation & growth modeling approaches.

References

[1] Bullard, J.W.: *Mechanisms of cement hydration*, Cement and Concrete Research 41 (2011), pp. 1208-1223

[2] Black, L.: *Raman spectroscopy of cementitious materials*, Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds 40 (2009), pp. 72-127

[3] Ylmén, R.: *Monitoring Early Hydration of Cement by Ex Situ and In Situ ATR-FTIR - a Comparative Study*, Journal of the American Ceramic Society 97 (2014), pp. 3669-3675

[4] Thomas, J.J.: *Modeling and simulation of cement hydration kinetics and microstructure development*, Cement and Concrete Research 41 (2011), pp. 1257-1278

Corresponding Author:

Prof. Mika Lindén mika.linden@uni-ulm.de
Institute of Inorganic Chemistry II
Ulm University
Albert-Einstein-Allee 11
89081 Ulm

Etzold, M. A., McDonald, P. J., Faux, D. A., Routh, A. F.

Filling of three-dimensional space by two-dimensional structures: new sheet models for the meso-structure of C—S—H

1. Indroduction

Quantitative understanding of the processes and structure on the meso-scale, a length scale between about 1 and 100 nm, has been identified as one of the main barriers to innovation in cementitious materials [1]. A central aspect of this debate is the meso-structure of the calcium-silicate-hydrate (C—S—H) formed during the hydration of Portland cement. Its formation and properties influence the hydration process itself, the strength of the material, and also the materials durability via its transport properties. In this contribution, we present ideas extending our previous work on numerical sheet models and how these can be used to build a new improved sheet model for the meso-structure of C—S—H.

Today's debate about the meso-structure of C—S—H is dominated by two modelling concepts. Colloidal models describe C—S—H as aggregates of 5 nm-layered particles formed by diffusion-limited aggregation [2,3]. The second idea is the Feldman-Sereda (FS) type sheet model, which describes C—S—H as a quasi-continuous sheet structure [4]. The FS-picture is popular, however, the concept has remained rather vague. Gartner proposed a series of mechanisms to explain how such structures might grow, but this work remained on a merely conceptual level [5].

The two modelling concepts lead, eventually, to structures, which probably cannot be studied without employing numerical techniques. The proponents of the colloid model rely on a wide range of numerical techniques developed by the colloidal community to explore their model numerically, as seen, for example, in the work of Masoero et al. and Ionnanidou et al. [6,7].

A first numerical three-dimensional (3D) sheet growth model was recently proposed by some of the authors of this contribution [8]. It employed the growth model outlined below in Fig. 2i within a spherical capillary pore to model the filling of this pore by a disordered sheet structure. Based on this structure, simulations showed that the structure was consistent with experimental data reported on cement. The model had, however, a flaw: the disorder in the structure stemmed from a large number of seeds, of the order of 4000 μm^{-2}. Recent publications suggest that the seed density on the surface of the cement grains is much lower, in the order of 10 – 100 μm^{-2} [12,13]. The current contribution introduces an extension to the previously proposed sheet model, which shows how disordered sheet structures can be created by introducing disorder during the growth process.

2. The Model

2.1. Overview

The sheet model we present here is an extension of our previous work [8,9]. It consists of a numerical framework able to describe two-dimensional (2D) sheets in three-dimensional space. Please note that all modelling ideas and results presented in this

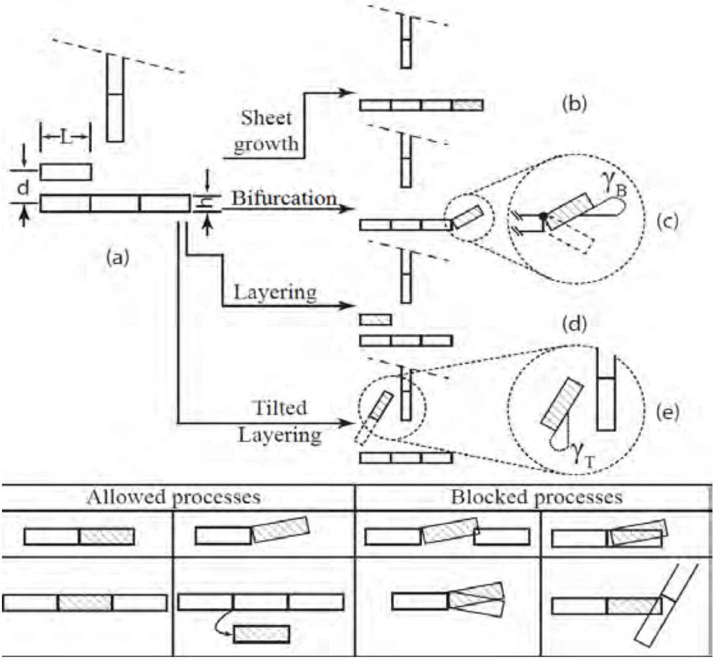


Fig. 1: Overview about the model elements of the sheet growth model

contribution are fully 3D but are frequently illustrated in 2D for easier visualisation. Each sheet is discretised as triangular prisms with side length L and height h, as illustrated in Fig 1a. These sheets exclude each other, which means than any point in space can only be occupied by a single segment.

Base sheet growth is modelled as a two-dimensional Eden model [10] and illustrated in Fig. 1b. This means that at each perimeter segment a new triangular prism is inserted with a certain probability per unit time, which is the rate of sheet growth k_S. This leads to growth of an approximately circular sheet from a single nucleus.

We then define a range of secondary mechanisms, whose occurrence is inspired by defect formation which may occur in a growing sheet structure. Gartner argues that similar systems are likely to occur in a system of growing C—S—H sheets [5].

The novel mechanism we introduce in this contribution is the bifurcation mechanism, which is illustrated in Fig. 1c. Bifurcation can occur at any edge which is available for normal sheet growth. The newly inserted segment is, however, tilted by the tilt angle γ_B around the perimeter it grows from. These events occur at a rate of k_B per unit time.

Two further mechanisms have been used in previous work by these authors and are referred to in the discussion later. Layering events, illustrated in Fig. 1d, lead to the insertion of a new segment, parallel to the previous one, leading to layered sheet structures. A defect mechanism, tilted layering, was defined by tilting the layered segments, similar to the bifurcation mechanism.

Figure 2 illustrates how these models can be combined to a hierarchy of increasingly complex models. The models are classified according to their dimensionality, porosity and degree of disorder. A full discussion can be found elsewhere [9]. In this contribution, we discuss results of the models illustrated in Fig. 2g and h, and why extended versions (Fig. 2f and j) of these models are an attractive starting point for an improved sheet model of C—S—H.

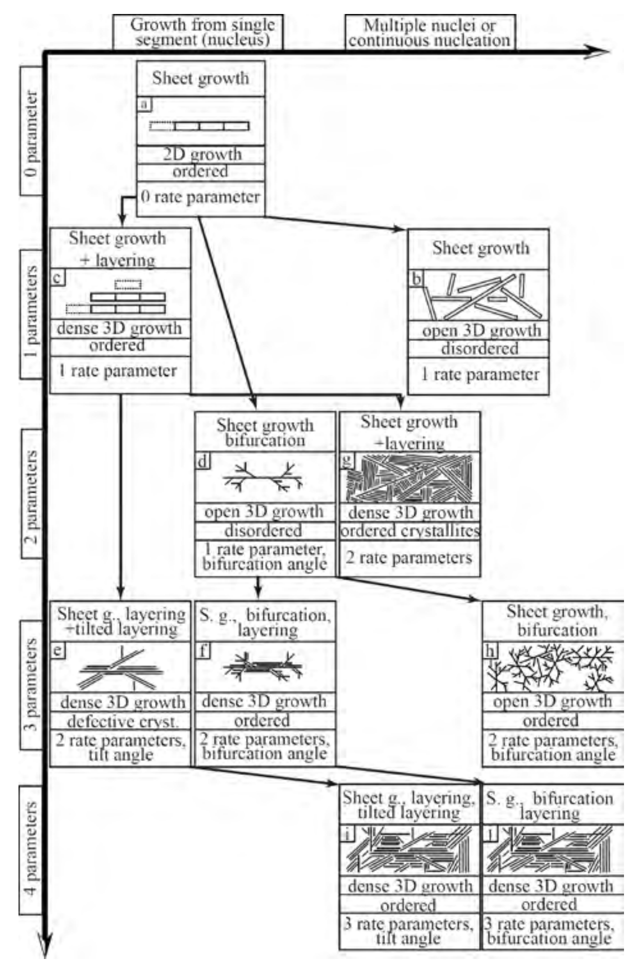


Fig. 2: The model events shown in Figure 1 can be combined to a hierarchy of increasingly complex sheet growth models

3. Numerics

A kinetic Monte Carlo (KMC) was used to evaluate the model. It is based on Gillespie's algorithm [11] for chemical reactions. A computer geometry framework was developed for this model and implemented in Java. It keeps track of the position of the solids in space and enables fast collision detection between segments; further information is given elsewhere [9].

4. Results

In this section, the results of simulations from the models illustrated in Figure 2d and j are shown. The structure and the growth kinetics is discussed. The latter is analysed based on the Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA) equation [15], which reads

$$\varphi(t) = 1 - \exp(-kt^n),$$

where $\varphi(t)$ is the solid volume fraction as a function of time, k a constant and n the growth exponent (also known as Avrami exponent), which is determined by the details of the growth mechanism (dimensionality of growth, continuous nucleation or site saturation). The spatial growth of the growing structure is characterised via the radial growth exponent n_r, which his defined via the radius of gyration of a cluster, $r_g(t) \propto t^{n_r}$.

First, we discuss the model which consists of the sheet growth and bifurcation mechanisms, shown in Fig. 2d. Growth originates from a single seed, which was placed in a large computational domain. The resultant structures are referred to as clusters. Since the focus of this study is the kinetics of growth, boundary effects were excluded by terminating growth as soon as the structure touches the domain boundary.

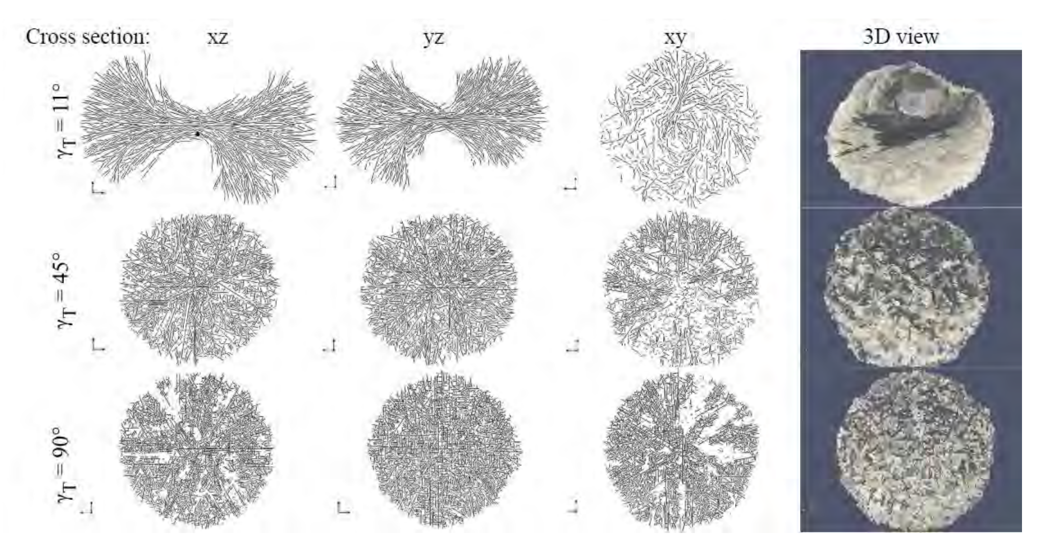


Fig. 3 Structures grown using sheet growth and the bifurcation mechanisms. The first three columns show cross sections through the 3D structures, the last column shows 3D renderings. The bifurcation angle γ_B is different in each row.

In Fig. 3, cross sections and 3D visualisations can be seen for three simulations with different bifurcation angles, 11°, 45° and 90°. The ratio between bifurcation and sheet growth events was $k_B/k_S = 10^{-2}$, which means that approximately every 50th triangle is tilted out of the plane of growth.

The resultant sheet clusters sample 3D space. For the case of $\gamma_B = 11°$, an approximate toroidal shape is formed, however, its centre does not have a hole as can be seen in the cross sections. For the two larger bifurcation angles, the structures are approximately spherical. Their surface appears to be an uneven landscape of sheets in the 3D views.

The cross sections reveal the internal structure of the sheets. The arrangement of sheets reveals that orientational correlation is determined by the bifurcation angle. The clusters exhibit some internal porosity, and growth is clearly anisotropic. It remains to be seen what effect a randomly chosen bifurcation angle would have.

We note that preliminary results, which are not included in this contribution, indicate that the pore sizes within the cluster depends on the ratio k_L/k_S.

Figure 4(left) shows the growth exponents deduced from the raw data. The top row shows results for $k_B/k_S = 10^{-2}$, In all cases, the growth exponent increases from an initial value of about 1 to a maximum of about 4.5 and then decreases. The data for the simulations with $\gamma_B = 45°$ and 85° suggests that the growth exponent is asymptotic to 3.

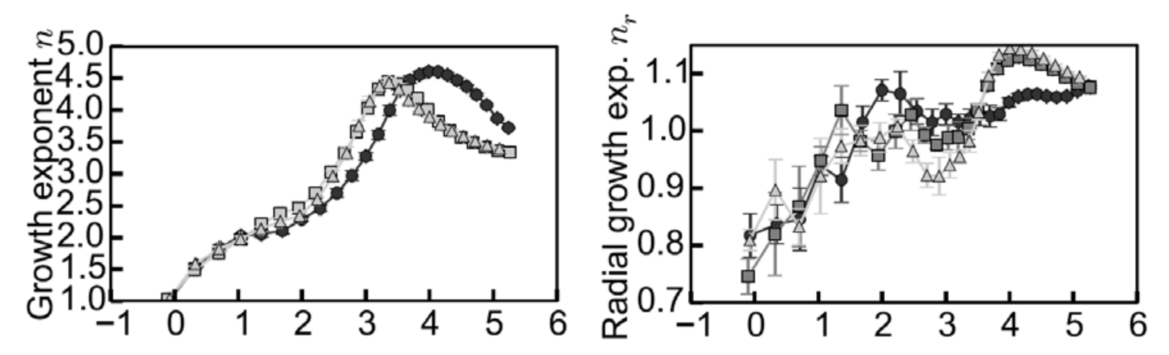


Fig. 4 Left: growth exponent for simulations of the sheet growth and bifurcation model originating from a single nucleus. Right: Radial growth exponent for the same model. The results are the average of six simulations; error bars show the standard error.

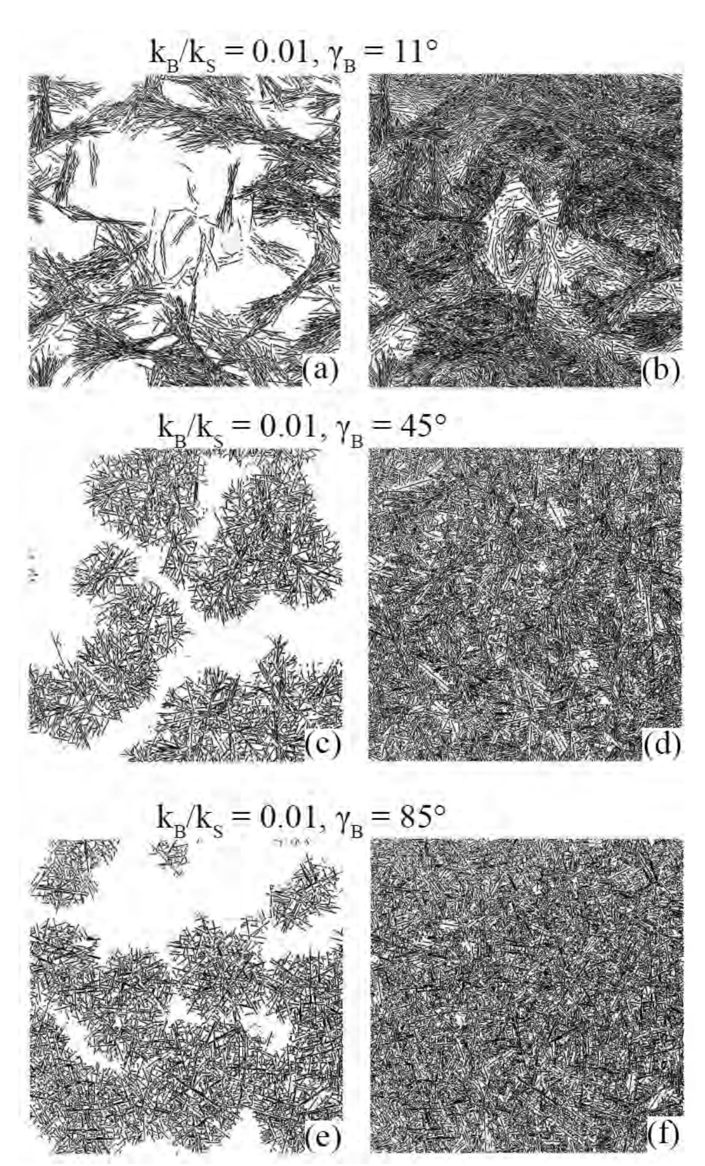


Fig. 5: Example cross sections through structures grown by the model with sheet growth, bifurcation and continuous nucleation.

The radial growth exponent exhibits considerable fluctuations, for the early stages of growth. Eventually, it reaches a value of 1.05 and may approach 1 for the simulations with $\gamma_B = 45°$ and 85°, even though this could not be verified with the present simulations. The behaviour of the radial growth exponent for $\gamma_B = 11°$ is less clear.

The results indicate that the growth exponent reaches 3 in the long term, and that the radial expansion of the structures becomes linear in time. This implies that the sheet growth and bifurcation model eventually displays 3D growth. Nevertheless, before this occurs, a fairly long transition regime is observed with growth exponents in excess of 4. The theoretical background of this is discussed elsewhere [9,16]. However, it can be seen that a combination of the sheet growth and the bifurcation mechanism leads to the formation of complex, disordered sheet structures from a single seed. Its convex hull, however, remains relatively simple:

spherical for the simulations with 45° and 85°, and cylindrical for the run with 11°.

Now, we discuss the model reported in Fig. 2j. It is an extension of the previously discussed model from Fig 2d. Growth is assumed to occur in an infinite domain with a continuous nucleation mechanism. This means that there is a certain probability that a new nucleus will occur per unit time, which is denoted as k_N. An infinite domain is approximated by simulating within a cubic domain with periodic boundary conditions. The aim of these simulations is to investigate the behaviour of the clusters when these impinge on each other.

In Fig. 5, cross sections through the 3D structures are shown. The first column shows structures evolved to about 50 % of the final solid volume fraction, whilst the second column shows the final structures. The partly evolved simulations reveal similar features to those shown in Fig. 3, whilst the final structures have evolved untill all growth sites have been exhausted.

The growth exponents derived from these simulations are shown in Fig. 6. The initial curves have a similar shape to those shown in Fig 4, the maximum growth exponent is about 4 for the simulation with a bifurcation angle of 11°, and 4.8 for the simulations with $\gamma_B = 45°$ and 85. After the maximum, the growth exponent drops suddenly towards almost zero, where it remains until evolution of the structures terminates.

As in any space filling model, for example the classical KJMA equation, the evolution of the simulation can be split into two parts: an early part, in which the structures growing from individual nuclei evolve without interaction, and a second phase when the clusters start colliding.

The early stage can be seen between -4 and approximately 4 time units in Fig 6. This stage is similar to the behaviour of the undisturbed nucleus shown in Fig. 4. The sharp drop of the growth rate is caused by the colliding growth fronts from clusters from different nuclei. The sharp drop of the growth rate indicates that growth stops rather abruptly when the clusters collide, the clusters do not grow into each other.

5. Discussion: what can the cement community draw from this?

The results show that disordered sheet structures can be generated by introducing the disorder during the growth step, leading to the formation of complex, open 3D clusters, formed by an essentially 2D growth mechanism.

Those familiar with micrographs, particularly SEM, of early age materials will recognise the similarity of cross sections and renderings presented previously.

A number of authors [17,18] have suggested that the initial calcium-silicate-hydrate formed during cement hydration may be a low density product, which densifies during the course of further hydration. Recent NMR measurements suggest that the initial hydration product formed consists of a relatively large volume fraction of gel and so-called interhydrate pores,

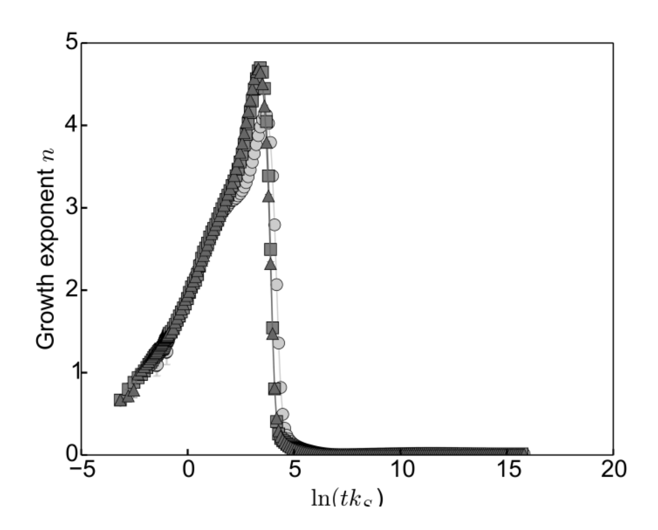


Fig. 6: Growth exponents deduced from the space filling model with sheet growth and bifurcation. The results are the average of four simulations, error bars are the standard error.

which are then filled-up whilst further interlayer space is formed during the further course of hydration [19].

One can speculate that a model reproducing the NMR result can be constructed by combining the sheet growth and bifurcation model presented here with a layering step, leading to the model outlined in Fig 2j. The evolution (in dimensionless time) of such a model would be governed by two rate parameters, k_B/k_S and k_L/k_S, where k_L is the rate with which layering events occur. If $k_B/k_S \gg k_L/k_S$, or in other words, the sheet growth and bifurcation process is much faster than the layering process, open structures similar to those shown in Figure 3 would form first. These would describe the low density product, and the ratio k_B/k_S would have to be tuned to match the gel porosity of C—S—H at this stage. Impingement of these structures would cause the deceleration, whilst the layering rate would essentially cause the slow densification of the open clusters by forming layers of sheets – creating interlayer space at the expense of the gel pores.

6. Conclusions

In this contribution, we represented the extension of a recently presented sheet model for the meso-structure of C—S—H with a new growth mechanism. The introduction of this mechanism enables the formation of disordered sheet structures with the disorder generated by the growth mechanism itself.

The clusters are of simple shape and have a somewhat porous internal structure. It is discussed how this modelling idea could be combined with a layering mechanism to generate a model to generate self-densifying, disordered sheet structures which are likely to be able to reproduce some recent experimental findings on cement paste. The next step will be to take this model down the route we have already explained in our first paper on this subject [8]: predict the experimental results (NMR, permeability, modulus) such structures would give and investigate how much this agrees with the cement system.

Acknowledgements

Most of this research was supported by the European Union Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013) under grant agreement 264448. The figures in this work were reproduced from our paper recently submitted to Physical Review E [16].

References

[1] Scrivener, K. L. and Kirkpatrick, R. J.: Innovation in use and research on cementitious material. *Cem. Conc. Res.*, 38(2), 2008.

[2] Jennings, H. M.: A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste. *Cem. Conc. Res.*, 30(1), 2000.

[3] Jennings, H. M. Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II. *Cem. Conc. Res.*, 38(3):275{289, 2008.

[4] Feldman, R. F. and Sereda, P. J.: New model for hydrated Portland cement and its practical implications. *Eng. J. Canada*, 53, 1970.

[5] Gartner E. M.: A proposed mechanism for the growth of C—S—H during the hydration of tricalcium silicate. *Cem. Conc. Res.*, 27,1997.

[6] E. Masoero, Del Gado, E, Pellenq, R. J.-M., Ulm, F.-J., and Yip, S: Nanostructure and nanomechanics of cement: Polydisperse colloidal packing. *Phys. Rev. Lett.*, 109, 2012.

[7] Ioannidou, K., Pellenq, R. J.-M., and Del Gado, E.: Controlling local packing and growth in calcium-silicate-hydrate gels. *Soft Matter*, 10, 2014.

[8] Etzold, M. A., McDonald, P. J. and Routh, A. F.: Mesoscopic kinetic model for the formation and the morphology of calcium-silicate-hydrates in cement paste. *Cem. Conc. Res.*, 63, 2014.

[9] Etzold, M. A.: Space filling by growing sheets - a new approach to cement's abundant hydration product. PhD thesis, Department of Chemical Engineering, University of Cambridge, 2015.

[10] Neyman, J. (Editor), A two-dimensional growth process, *Proceedings of the Fourth Berkely Symposium on Mathematical Statistics and Probability*, Vol. IV Biology and problems of health (1961).

[11] Gillespie, D. T.: A general method for numerically simulating the stochastic time evolution of coupled chemical reactions, *J. Comp. Phys*. 22, 403 (1976).

[12] Scherer, G. W., Zhang, J., and Thomas, J. J.. Nucleation and growth models for hydration of cement. *Cem. Conc. Res.,* 42(7), 2012.

[13] Bazzoni A., Ma, S., Wang, Q., Shen, X., Cantoni, M., and Scrivener, K. L.: The effect of magnesium and zinc ions on the hydration kinetics of C_3S. *J. Am. Ceram. Soc.*, 10, 2014.

[14] Gillespie, D. T.: A general method for numerically simulating the stochastictime evolution of coupled chemical reactions. *J. Comp. Phys.*, 22, 1976.

[15] A. Kolmogorov. A statistical theory for the recrystallization of metals. *Izv. Akad. Nauk. SSR. Ser. Mat.*, 1937.

[16] Etzold, M. A., McDonald, P. J., Faux, D. A., and A. F. Routh. Filling of three-dimensional space by two-dimensional sheet growth. *Phys. Rev. E*, Submitted 2015.

[17] Scherer, G. W.: Models of confined growth. *Cem. Conc. Res.*, 42, 2012.

[18] S. Bishnoi and K. Scrivener. Studying nucleation and growth kinetics of alite hydration using µic. *Cem. Conc. Res., 39,* 2009.

[19] Muller, A. C. A., Scrivener, K. L., Gajewicz, A. M. and McDonald, P. J.: Densification of C—S—H measured by ^{1}H-NMR relaxometry. *J. Phys. Chem. C*, 117(1), 2013.

Contact: Merlin A. Etzold, m.etzold@surrey.ac.uk
Department of Physics, University of Surrey, Guildford,GU2 7XH, United Kingdom

BP-Institute for Multiphase Flow, University of Cambridge, Cambridge, CB3 0EZ, United Kingdom

Kardumyan G., Nesvetaev G.

Models for Assessment of Impact of Prescription-Technological Factors on Porosity and Properties of Cement Stone

Introduction

The dynamic development of the building complex is accompanied by the appearance of new efficient materials, which properties require, in principle, a long-term study, but, as a rule, there is no enough time for this. In particular, mineral, organic, and organic-mineral additives, which are able to influence on the processes of hydration, porosity formation and own deformation of cement stone [1] and on its properties, are widely used in the concrete technology.
In this regard, the particular actuality is the need to clarify the known regularities "composition-technology-structure-properties", this makes it possible to ensure the more reliable prediction of the influence of new materials on properties of concrete, including during the long-time operation.
Since all the properties of concrete depend primarily on the properties of cement stone, it is reasonable to consider models which define the dependence of the strength, deformation properties under the short-time (an initial modulus of stiffness) and long-time (creep coefficient) actions of the load.

Theoretical models that define dependences of strength and deformation properties of cement stone

As it is known, the change in porosity by 1% causes a change in the strength of cement stone (concrete) by 4-5%. According to [2], the statistically average dependence of strength R on the porosity of cement stone P has the form:

$$R=R_0 \cdot \exp(-4.84P) \tag{1}$$

Since the strength of cement stone is a function of its porosity, and the modulus of elasticity of cement stone also depends on the strength, it is natural that the modulus of elasticity is determined by the porosity of cement stone and material composition of cement. To determine the modulus of cement stone elasticity, the model (2), which includes the following elements of the structure, each of them is characterized by the volume Vi and modulus Ei, can be used [12]:

- non-hydrated cement (clinker Vc = 0.14 – 0.29; Ec = 15500 – 105000 MPa);
- hydrated cement stone, containing:
    - tobermorite gel (V_g = 0.28 – 0.67; E_g = 33000 MPa);
    - portlandite (V_{pc} = 0.11 – 0.2; E_{pc} = 15000 MPa);
    - ettringite (V_{et} = 0.08 – 0.23; E_{et} = 40000 – 70000 MPa);
    - pores.

$$\text{Ect st} = \frac{2}{\frac{1}{V_K E_K + V_g E_g + V_P E_P + V_{et} E_{et}} + \frac{V_K}{E_K} + \frac{V_g}{E_g} + \frac{V_P}{E_P} + \frac{V_{et}}{E_{et}}} \tag{2}$$

When constructing the model, it is accepted that the “carrier” of porosity in the cement stone is a tobermorite, portlandite, and ettringite and the distribution of the volume of all the pores among the specified components is proportional to their volumes and depends on the degree of hydration of cement.
The measure of cement stone creep depending on its porosity can be defined [15] as:

$$C_0 = 33970 \cdot \exp(-2.055 \cdot P) \cdot \left(\frac{1}{0.586 \cdot \exp(-3.24 \cdot P)} - 1\right) \quad (3)$$

Results

Fig.1 presents the dependence of the ultimate strength of cement stone R on its porosity P, Fig.2 presents the dependence of the ultimate strength of cement stone with EA (expansive additive) on the amount of the deformation of extension at hardening under the conditions of free development of deformations.

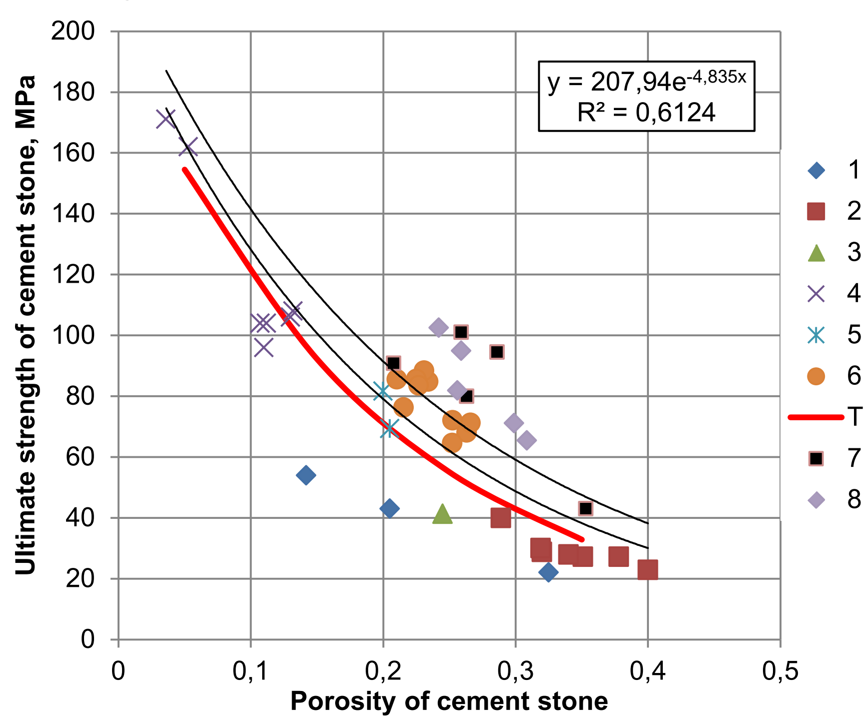


Fig.1: Dependence of cement stone strength on porosity

1- 8 – accordingly, data [3-7], G.V Nesvetaev
T – by the formula of Ryshkevich
R = 200·exp(-5.15·P) [8]

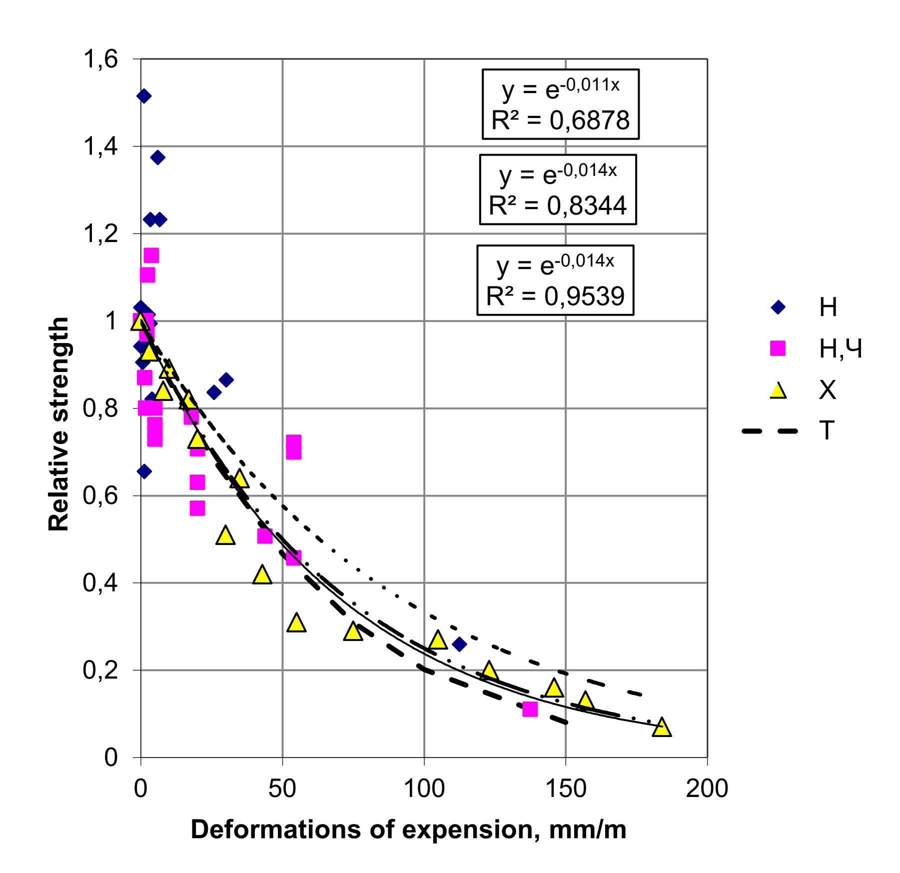


Fig.2: Change in the strength of cement stone with an expansive additive depending on the deformation of free expansion

H – data of G.V. Nesvetaev;
H,Ч – according to data [10],
X – according to data [11];
T – dependence of the change in strength on the change in porosity according to the formula (1).

Fig.3 presents the dependence of the modulus of elasticity of cement stone E on its porosity P, Fig.4 – the dependence of the cement stone creep C_0 on its porosity.

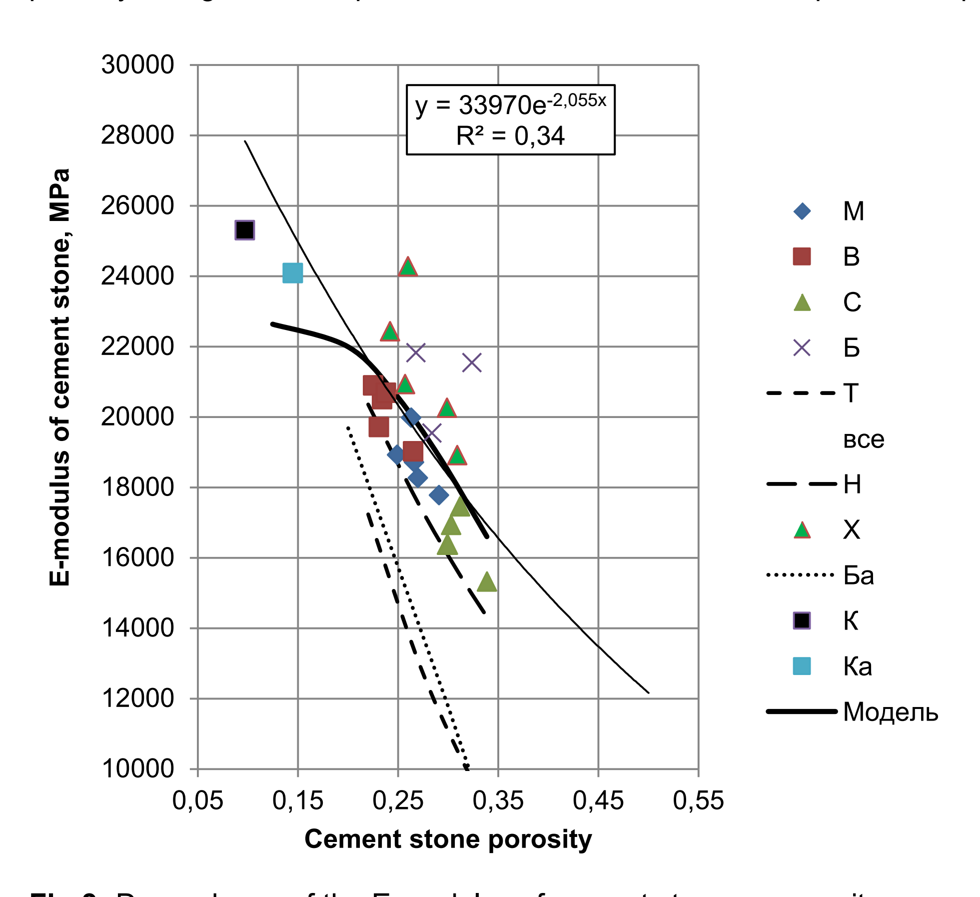


Fig.3: Dependence of the E-modulus of cement stone on porosity

М,В,С,Б – cement stone of Maltsovsky, Volsky, Sebryakovsky, Belgorodsky cements respectively;
Т – by the Manning formula;
Н – by the formula $E = 1483 \cdot R^{0.6}$;
Х – according to data [6]; Б – according to data [13];
К – according to data [14];
Ка – according to data of G.S.Kardumyan;
Model – by the formula (2).

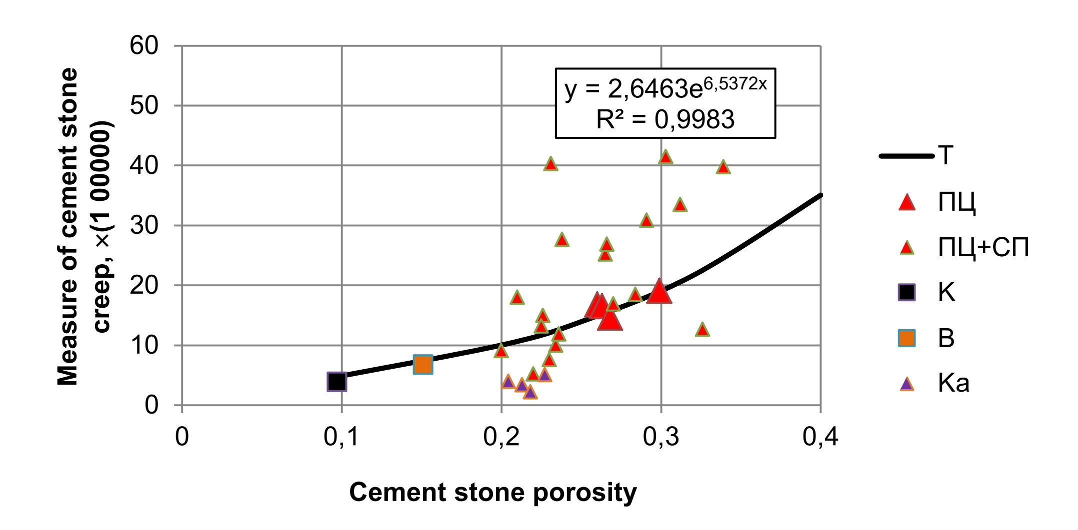


Fig.4: Dependence of measure of cement stone creep on its porosity

T – by the formula (4);
ПЦ – cement stone (В/Ц = 0.3) produced from cements of Belgorodskiy, Volskiy, Maltsovsky, Sebryakovsky plants;
ПЦ+СП – the same, with superplasticizers Glenium 30, Glenium 51, Structuro, Бином, СП1ВП;
К – according to data [16]; В –according to data [17,18] processed by authors,
Ка – according to data of G.S. Kardumyan.

Fig.5 presents the ratio between the creep measure C_0 and modulus of elasticity E_0 for some rocks, concretes, and cement stone without additives.

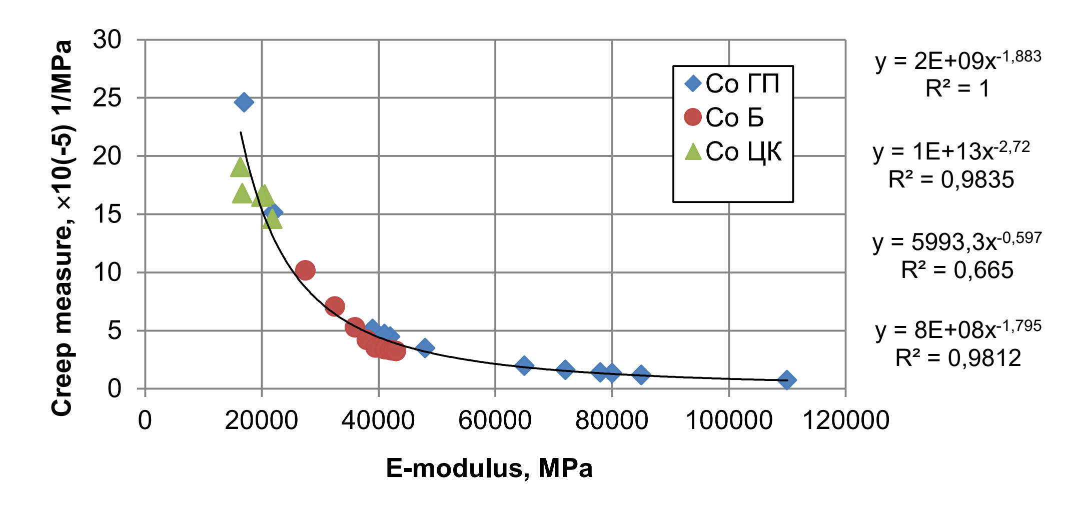


Fig.5: The ratio between the E-modulus and the creep measure C_0 of various materials

ГП – for rocks according to [19];
Б – for heavy-weight concretes according to SP 52-101-2003 at relative humidity of 40-70%;
ЦК – for cement stone (В/Ц=0.27) В/Ц=0.27) of Volsky, Mikhaylovsky, Belgorodsky, and Sebryakovsky plants

Discussion

The dependence (1) makes it possible to evaluate, for example, the impact of own deformation of expansion, when the expanding additive (EA) is used, on the strength of cement stone, since the expansion, that is an increase in the volume at fixed mass, factually means the increase in porosity. The total porosity in the presence of EA increases from 3 to 50%. [1] But when EA “Embelit” [9] is used, in spite of the recorded increase in porosity by 18.6% (without account of gel pores – by 4.4%), the reduction in porosity does not occur, though in accordance with the formula (1) this increase in porosity should be followed by the reduction in the strength by 40% approximately. The absence of strength reduction is connected with an increase in the strength of a crystalline intergrowth (R_0); it is confirmed by the known fact of increasing the cement stone strength with EA by up to 25% at hardening under the conditions of deformation limiting. In this case the porosity of cement stone with EA is slightly different from the standard without an additive.
The dependence of the change in the strength of cement stone with EA, hardened without limitation of expansion deformations (Fig.2), on the value of free expansion deformation (that is on the increase in porosity) shows that the reducing the cement stone strength at the increase in expansion deformation practically occurs as a result of increasing the cement stone porosity, since the change in strength experimentally observed corresponds to the regularity of its change with due regard for the change in porosity according to the formula (1).
Model (2), when the modulus of elasticity of clinker is 28000 MPa, the modulus of elasticity of ettringite is 40000 MPa (see the line “Model” at Abb.3), can be used for analyzing the influence of different factors on the modulus of cement stone elasticity. The value of the modulus of cement stone elasticity at “zero porosity” E_0 in the formula of dependence of the elasticity modulus on the porosity [12],

$$E = E_0 \cdot \exp(-2.055 \cdot P), \quad (4)$$

as follows from the data presented in Abb.3, is 33970 GPa.
The dependence of the measure of cement stone creep on its porosity for cement stone produced from Portland cement paste without additives (Fig.4) is in good agreement (an error is less than 10.3%) with the experimental data. The difference in calculated and experimental values for cement stone with superplasticizers (SP) indicates the significant impact of SP on the cement stone creep that requires targeted research.
For different materials (rocks with the range of the elasticity modulus changing from 21000 up to 115000 MPa, heavy-weoght concrete of B20-B100 classes, and cement stone), the dependence of the creep measure on the elasticity modulus is universal (Fig.5) and has the following form:

$$C_0 = \frac{8 \cdot 10^3}{{E_0}^{1.795}} \quad (5)$$

therefore, the creep coefficient can be determined as

$$\varphi \approx \frac{8 \cdot 10^3}{E_0^{0.8}}. \quad (6)$$

Conclusions

Dependences presented above make it possible to evaluate the impact of different prescription factors on strength, elasticity modulus and creep of cement stone and concrete with due regard for the change in its porosity, in particular, the ratio between the measure of concrete creep C_0,c and the measure of cement stone creep C_0,cs can be determined for concrete of hard mixes as

$$\frac{C_{0,B}}{C_{0,cs}} = 2.37 \cdot C_{0,CS}^{-0.663} \quad (7)$$

and for concrete of high workability mixes as

$$\frac{C_{0,C}}{C_{0,CS}} = 0.598 \cdot C_{0,CS}^{-0,146} \quad (8)$$

References

[1] G.V.Nesvetaev, G.S.Kardumyan: *About Porosity of Cement Stone with Due Regard for its Own Deformations at Hardening*, Concrete and Reinforced Concrete, 2013. – vol. 1. – pp. 13-15

[2] G.V.Nesvetaev, G.S.Kardumyan: *Strength of Cement Stone with Super-plasticizers and Organic-Mineral Modifiers with Due Regard for its Own Deformations at Hardening,* Concrete and Reinforced Concrete , 2013. – vol. 5. – pp.6-8

[3] V.V.Babkov, V.N.Mokhov, S.M.Kapitonov, P.G.Komokhov: *Structure Formation and Deterioration of Cement Blocks,* Ufa, GUP « Ufa Polygraph », 2002. – 376 pp.

[4] A.E.Sheykin, Yu.V.Chekhovsky, M.I.Brusser: *Structure and Properties of Cement Blocks,* M.: Stroyizdat, 1979. – 344 pp.

[5] A.E.Sheykin: *Structure, Strength and Crack Resistance of Cement Stone,* M.: Stroyizdat, 1974. – 192 pp.

[6] Y.Shizawa, Y.Joe, S.Takesu, Y.Urakawa: *Study on Hydration Properties of Slag and Silica Fume Blended Cements for Ultra-high Strength Concrete,* 9 International Congress on the Chemistry of Cement. – 1992, vol. IV, pp. 658-664

[7] A.M. Kharitonov: *Structural-Imitation Simulation in Studies of Cement Composites Properties*, Theses. Dr. Sc. Sciences, St. Petersburg, 2009. – 36 pp.

[8] G.V.Nesvetaev: *Concretes: Training and Reference Book, Rostov-on-Don, "Phoenix"*, 2011. – 381 pp.

[9] S.Kaprielov, A.Sheynfeld, G. Kardumyan, V.Dondukov: *Structure and Properties of High-Strength Concretes Containing the Complex Organic-Mineral Modifier "EMBELIT"*, Concrete and Reinforced Concrete – Ways of Development': Materials of the II Russian International Conference on concrete and reinforced concrete, Moscow, 2005, vol. 3, pp.657-671

[10] G.V.Nesvetaev, G.V.Chmel: *Complex Modifier for Cement and High-Strength Concretes with Compensated Shrinkage*, Concrete and Reinforced Concrete in the Third Millennium: Materials of the 2nd International Conference – Rostov-on-Don, 2002,

pp.275-281

[11] I.Y.Chartschneko: *Theoretische grundlagen zur anwendung von quellzementen in der baupraxis*, Habilitation. – Weimar, 1995. – 197 pp.

[12] G.V.Nesvetaev, G.S.Kardumyan: *Modulus of Cement Stone Elasticity with Superplasticizers and Organic-Mineral Modifiers with Due Regard for its Own Deformations at Hardening*, Concrete and Reinforced Concrete, 2013. – vol. 6. – pp..10-13

[13] A.E.Sheykin, Yu.V.Chekhovsky, M.I.Brusser: *Structure and Properties of Cement Concretes,* M.: Stroyizdat, 1979. – 344 pp.

[14] S.Kaprielov, A.Sheynfeld, G. Kardumyan, V.Dondukov: *Modified High-Strength Fine Concretes with Improved Deformation Characteristics, Concrete and Reinforced Concrete*, vol. 2, 2006. – pp..2-7

[15] G.V.Nesvetaev, G.S.Kardumyan: *Creep of Cement Stone and Concrete with Modifying Additives,* Concrete and Reinforced Concrete , 2014. – vol. 4. – pp.6-8

[16] S.S.Kaprielov, N.I.Rarpenko A.V.Sheynfeld, E.N.Kuznetsov: *About Regulation of Elasticity Modulus and Creep of High-Strength Concretes with Modifier MB-50C*, Concrete and Reinforced Concrete. – 2003 – vol. 6 – pp..8-12

[17] L.A.Vitkup: *Research in Influence of Concrete Density on Value of Creep Deformations/Problems of Creep and Shrinkage of Concrete*, - M.: Stroyizdat, 1974 – pp..72-75

[18] S.Kaprielov, A.Sheynfeld, G. Kardumyan, V.Dondukov: *A Malticomponent Modifier for Shrinkage-Compensated or Self-Stressed High-Strength Concrete*, Eight CANMET/ACI International Conference on superplasticizers and other chemical admixtures in concrete. Sorento, Italy, 2006.- pp. 87-102

[19] M.Held, G.Konig: *Ductility of Large High-Strength Concrete Columns in High-Rrise Building,* High-Strength Concrete 1993, Lillehammer, Norway. – Proceedings. – pp. 200-208

Authors:

Ph. Dr. (Eng) Galina Kardumyan niizb2011@mail.ru
Research Institute for Concrete and Reinforced
Concrete (NIIZhB), 6, 2 Institutskaya str.
109428, Moscow

Dr. Sc., prof. Grigori Nesvetaev nesgrin@yandex.ru
Rostov-on-Don State University of Civil Engineering,
162, Sotsialisticheskaya str.
344022 Rostov-on-Don

Anikanova L., Kudyakov A., Volkova O.

PHYSICO-CHEMICAL STUDIES OF HARDENING OF ACID FLUORIDES BINDERS

1. Abstract

The article presents the results of overall acid fluoride raw material utilization for obtaining dry building mixes. It demonstrates that waste acid fluoride, stored for a substantial amount of time in waste piles is a crystallizing fuse for anhydrite binding materials providing improved strength performance and reduction of solidification time. Overall utilization of acid fluoride allows solving ecological problems and reduces the cost of anhydrite finishing materials due to absence of sulfate chemical additives.

2. Introduction

In recent years the range of gypsum wall and finishing materials used in Russia and abroad has remarkably increased due to advanced their processability and low energy consumption during manufacture, its high durability and decorativeness. Territories lacking gypsum raw materials can suffer additional transportation costs and in order to avoid this gypsum can be substituted by gypsum-containing by-product of hydrofluoric acid production – acid fluoride. The experts say that Russian fluoride production factories yearly produce 350 000 tons of acid fluoride which is stored in waste piles contaminating the environment while only inconspicuous part of it is used in the production of building materials [1,2]. In other countries acid fluoride is mostly engaged in production of industrial gypsum used for production of finishing materials. Composition of acid fluoride of different factories greatly varies which depends on the method of obtaining the main product which is hydrogen fluoride along with other fluorides, method of neutralization of residuary acids, period and conditions of storing in waste piles. The main components of acid fluoride are dissoluble and indissoluble anhydrites, which are traditionally used for obtaining anhydrite binding matter and materials based on it.

3. **Results and discussion**
3.1 Research methods

Regulation of the composition and properties of acid fluoride as a by-product, in the framework of the basic technological process of production, it is almost impossible. It is therefore necessary to develop a technology for producing of acid fluorides binders and materials based on them separately for a particular company.
The objective was to develop a technology for producing of acid fluoride binder by joint grinding of acid fluoride with a neutralizing component in the form of limestone in factory conditions (1), at Tomsk State University of Architecture and Building laboratory (2) and waste acid fluoride raw material, stored in a waste pile for about 10 years and neutralized by finished cement dust (3).
We used acid fluoride, ground in a ball mill to a specific surface of 200 sq.m/kg. For comparative studies on the value of compressive strength used samples of size 2x2x2 cm. which were obtained from anhydrite test with mobility 165+5 mm of the injection molding method in the water-solids ratio of 0.43-0,46.
Study of phase composition and structural parameters was performed with the use of X-ray diffraction meter XRD-6000 under CuK_{α} rays. The analysis of phase

composition, coherent scattering region rates, internal elastic stresses (Δd/d) was performed with the use of data bases PCPDFWIN and PDF4+ as well as the program of full-profile analysis POWDER CELL 2.4.

3.2 Discussion of results

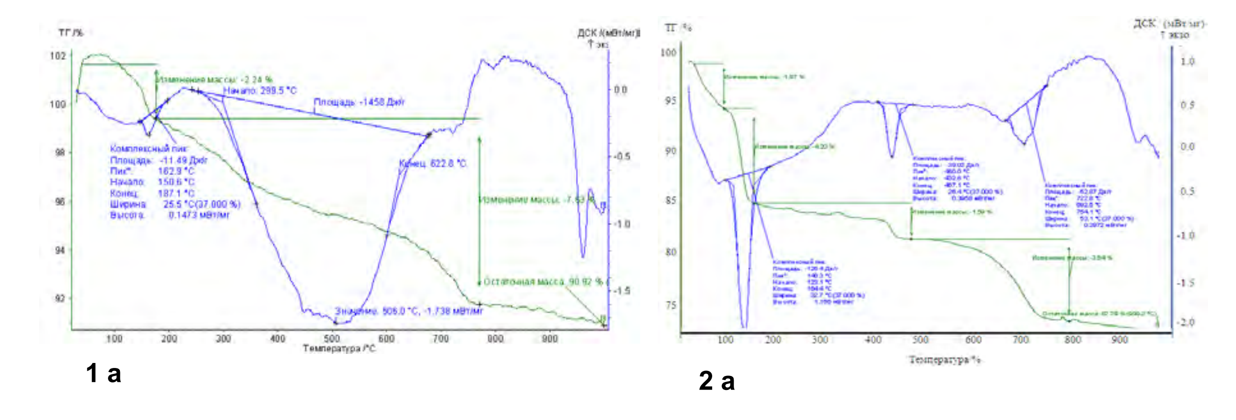
The results of the research process and construction-technical characteristics acid fluoride binder with particles of less than 0.2 mm are presented in Table 1.

Tab. 1:
Characteristics of acid fluoride binder

Characteristics of acid fluoride binder	Type of acid fluoride binder		
	[1]	[2]	[3]
Standard consistency, %	[45]	[42]	[40]
Durability at 28 days of age, MPa	[5,4]	[4,2]	[1,8]
Setting time: Beginning, h End, h	 [9] [15,2]	 [14] [17]	 [16,3] [17,0]

By Results of researches binders using acid fluoride without additional activation are slowly harden and have low strength and unable to provide materials containing them with lasting durability due to low durability and slow solidification of their own.
With the aim of studying the mechanism of structure formation and of phase composition of acid fluoride we performed physico-chemical research of the hardened images. The results of findings are presented in Pictures 1, 2 and Table 2.
Acid fluoride, neutralized in factory conditions up to hydration stage is represented by diffraction maximums with d, Å (3,87; 3,49; 2,85; 2,32; 2,20; 1,86; 1,74; 1,64), corresponding to indissoluble anhydrite. Inconspicuous maximums with d, Å (3,87; 3,03) correspond to calcium sulfate dehydrate. In samples containing hydrated acid fluoride (Picture 1b) diffraction maximums with d Å (7,56; 4,27; 3,05; 1,86) corresponding to calcium sulfate dehydrate increase. The amount of diffraction maximums corresponding to anhydrite decreases and decline in their intensity is observed. Lines with d, Å (2,85; 2,32; 2,20; 1,86; 1,74; 1,64) correspond to indissoluble anhydrite while diffraction maximums with d, Å (1,93, 1,64, 3,14) correspond to calcium fluoride. Acid fluoride neutralized in laboratory is represented by similar components. Waste acid fluoride is represented by diffraction maximums with d, Å (7,56; 4,27; 3,79; 3,059; 2,67; 2,08; 1,89; 1,64) corresponding to calcium sulfate dehydrate. Inconspicuous maximums with d, Å (3,49; 2,85) correspond to anhydrite. In samples with hydrated acid fluoride a slight increase in intensity of indicators corresponding to calcium fluoride with maximums of d, Å (4,27; 3,05) is observed, whereas indicators corresponding to anhydrite with d, Å (3,49; 2,2) demonstrate decrease in intensity which proves the presence of insignificant anhydrite hydration process. Diffraction maximums with d, Å (2,97; 2,28; 2,15; 2,07; 2,00; 1,67) correspond to tobermorite-like low-basic hydrosilicates. Diffraction maximums with d, Å (2,63; 1,79) correspond to portlandite, which is the product of rehydratation of cement kiln dust. Diffraction maximums with d, Å (2,63; 2,15; 1,61) correspond to calcium sulfoaluminate.

Abb. 1. Radiographs of acid fluoride binders before hydration (1a, 1b, 1c) and after hydration (2a, 2b, 2c)



1 a **2 a**

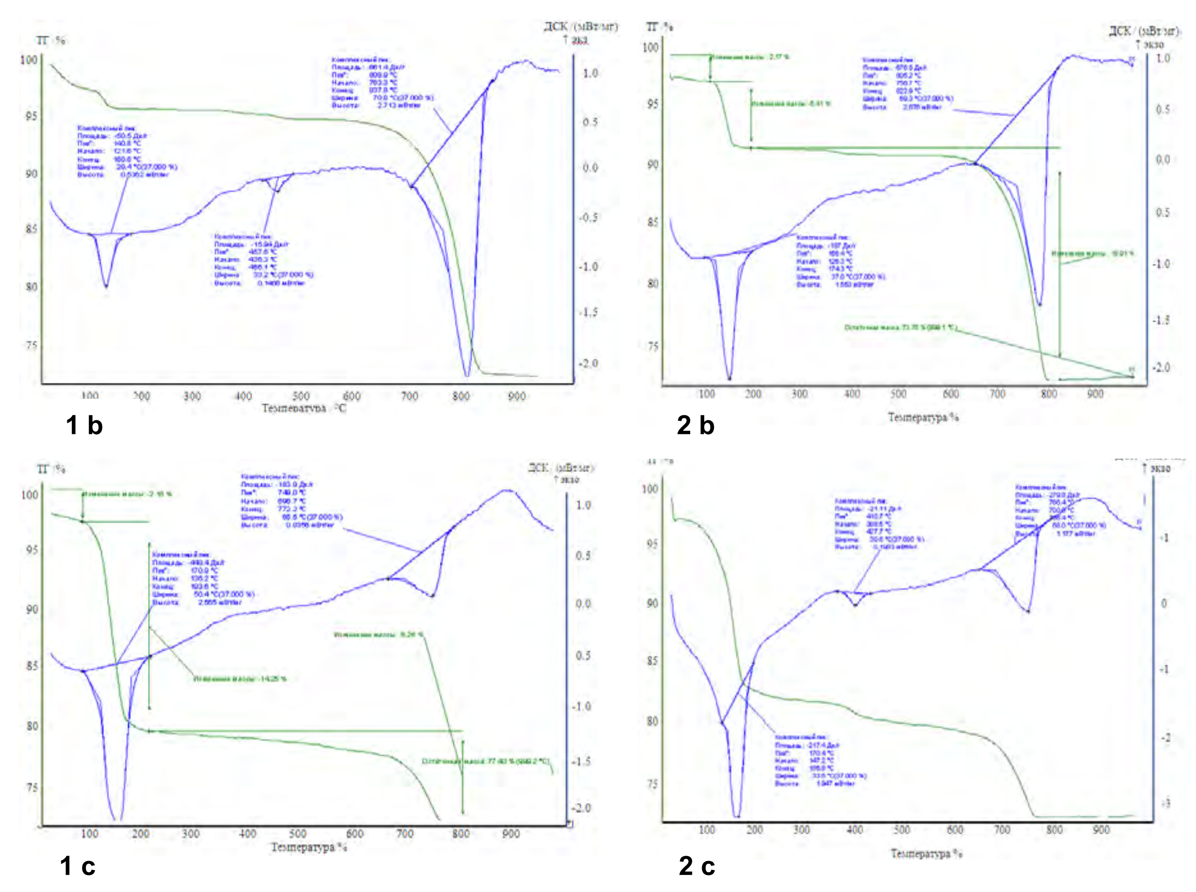


Abb. 2. Derivatogram of acid fluoride binder before hydration (1a, 1b, 1c) and after hydration (2a, 2b, 2c)

The derivatographic study demonstrates that the main endoeffects of acid fluoride neutralized in factory conditions correspond to the removal of crystallizing hydrated water under 140-180 ^{0}C, lattice rearrangement involving generation of indissoluble acid fluoride under 450-520 ^{0}C, transition of aragonite into calcite under 447 ^{0}C, splitting of calcite into calcium oxide and carbon dioxide under 860-1100 ^{0}C and transition of dissoluble anhydrite into indissoluble. The exoeffect under 200-320 ^{0}C is associated with lattice rearrangement and generation of indissoluble anhydrite. Endoeffects under 700-780 ^{0}C (Picture 2b) correspond to the process of stepwise dissociation of low-basic hydrosilicates with their further crystallization which is proved by the loss of weight under 20 ^{0}C and 600-800 ^{0}C accordingly.

Tab. 2.
Analysis of stage composition of acid fluoride raw material

Type of acid fluoride raw material	Discovered stages	Composition of stages, vol. %	Lattice parameters, Å	Size of coherent scattering region, nm	$\Delta d/d*10^{-3}$
Sample 1 before hydration	$CaCO_3$ (TRIGONAL)	5,9	a=5.023 b=16.872	>300nm	--
	$CaSO_4\ 2H_2O$	18,67	a=6.33 b=15.100 c=6.554 β=127.800	36	1,6
	$CaSO_4$	68,56	a=6.770 b=6.978 c=6.231	90	0,5
Sample 1 after hydration	$CaCO_3$ (TRIGONAL)	0.84	a=5.027 b=16.878	>300	--
	$CaSO_4\ 2H_2O$	59.22	a=6.282 b=15.100 c=6.521 β=127.483	80	2,7
	$CaSO_4$	35.68	a=6.769 b=6.964 c=6.225	100	0,1
Sample 2 before hydration	$CaCO_3$ (TRIGONAL)	4.81	a=4.968 b=17.072	>300	--
	$CaSO_4\ 2H_2O$	19.85	a=6.300 b=15.100 c=6.529 β=127.673	35	1,6
	$CaSO_4$	63.30	a=6.770 b=6.930 c=6.213	92	0,5
Sample 2 after hydration	$CaCO_3$ (TRIGONAL)	1.56	a=5.091 b=16.964	16	0,1
	$CaSO_4\ 2H_2O$ $_2$	50.80	a=6.302 b=15.137 c=6.529 β=127.483	75	0,7
	$CaSO_4$	24.11	a=6.720 b=6.972 c=6.226	200	0,9

Quantitative content of the main stages given in Table 2 demonstrates that the major components of acid fluoride neutralized in factory and laboratory conditions after the stage of dry neutralization are anhydrite, calcium carbonate and calcium sulfate dehydrate. Calcium fluoride appears as an admixture. Waste acid fluoride is mostly represented by calcium sulfate dehydrate. Considering the material composition of the binder which consists of dissoluble and indissoluble anhydrite the primary method of its activation is modification of calcium ion coordination by means of introduction of solidification activators which accelerate solubility on the one hand and facilitate anhydrite crystallization on the other. In most cases such solidification activators are chemical sulfate-containing additives [3 – 6]. In our research we used waste acid fluoride containing 75% of calcium sulfate dihydrate as a crystallizing fuse. It's

important to mention that hydrosilicates and calcium fluoride complementarily occurring in waste acid fluoride can provide boosting of durability and solubility of feedstock.
We utilized 2000 m2/gr BET surface area ball-milled acid fluoride in our research. Water-solid ratio was selected for the mixes to achieve fluidity of 165+5 mm in accordance with 31377-2008 all-Union State Standard. The ratio comprised 43,0-46,0% for various mixes. The results of the research show that the degree of filling with waste acid fluoride is equal to 30% while the amount of waste acid fluoride varies from 0 to 30%. Strength performance of samples with varying degree of filling is presented in Picture 3. The results demonstrate that the strength performance in samples increases in case of 15% waste acid fluoride filling from 5,4% if acid fluoride is 14 – 28 days of age to 8,8% if acid fluoride is 28 days of age.

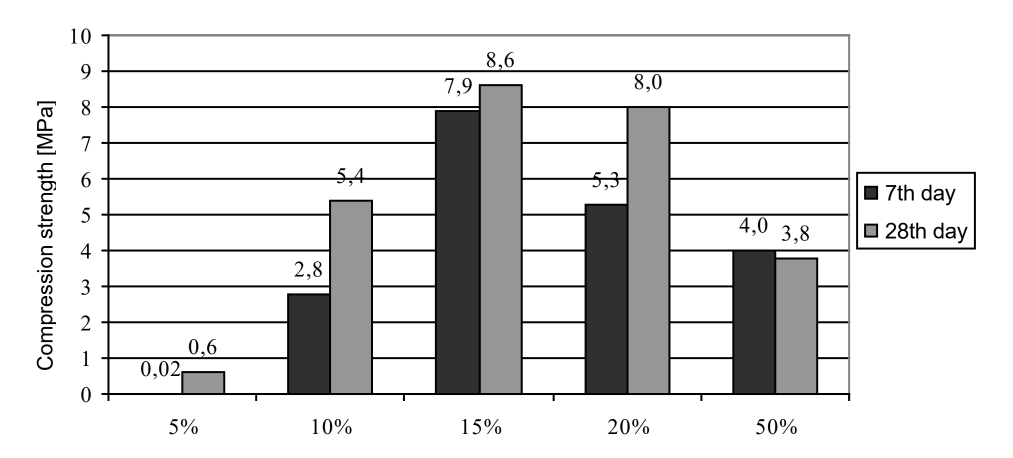


Abb. 3. Influence of waste acid fluoride on strength performance of modified binder

Additionally arranged physical and chemical tests of 20% acid fluoride addition samples presented in Picture 3 demonstrate that dispersive components of waste anhydrite become the core elements of acid fluoride crystallization while hydrated calcium silicates give extra strength and solidity to acid fluoride lattice. Simultaneously more coarse particles become microfillers reducing shrinkage strain and improving maintenance characteristics of the binder.
Therefore, the undertaken research has shown the influence of composition and dispersion characteristics of waste acid fluoride on the process of structure formation and qualities of acid fluoride binders, which allowed the authors to develop the composition of finishing materials based on them.

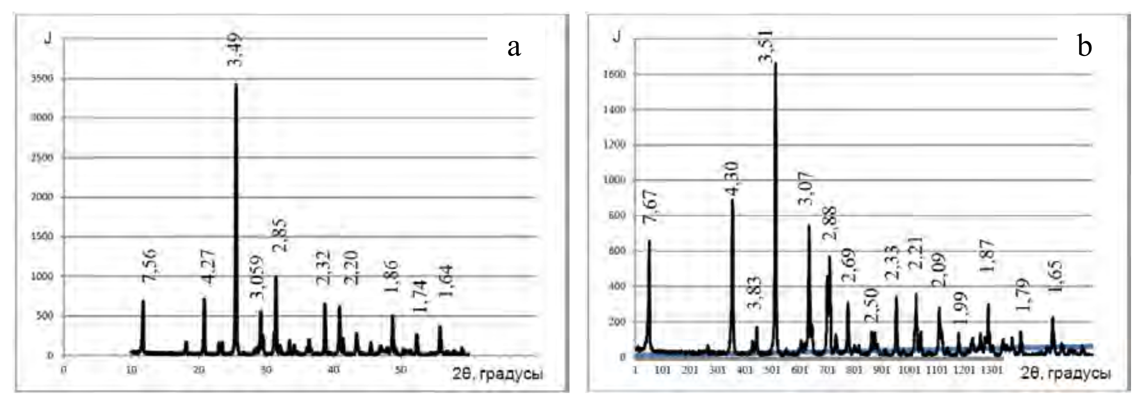
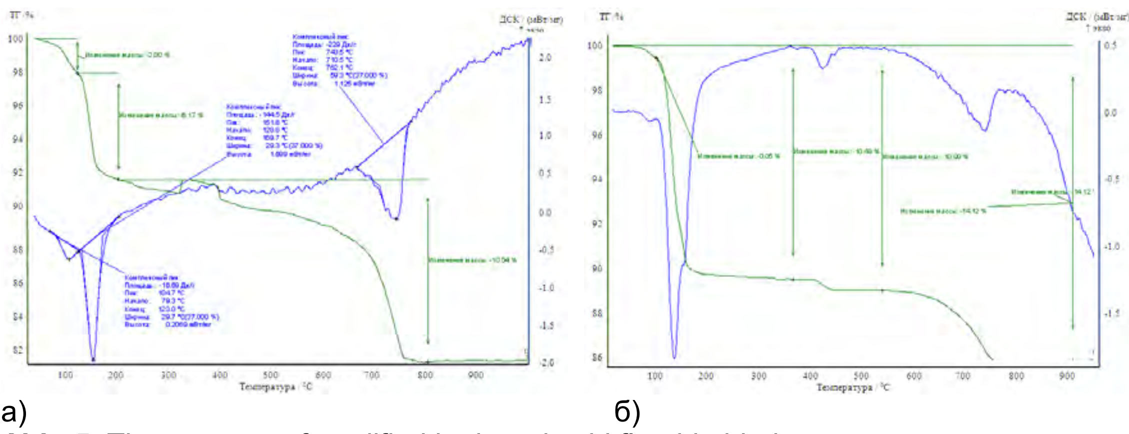


Abb. 4. Radiogram of hydrated acid fluoride binder 28 days of age; a) radiogram of unmodified binder; b) radiogram of modified binder.

According to the results presented in Picture 4 the radiogram of hydrated modified binder is represented by amorpho-crystalline compounds. The main diffraction maximums with d, Å (7,56; 4,27; 3,79; 3,06; 2,87;2,68) correspond to calcium sulfate dehydrate. Inconspicuous diffraction maximums correspond to anhydrite.



а) б)

Abb. 5. Thermogram of modified hydrated acid fluoride binder

The results of differential thermal analysis entirely confirm the results of X-ray diffraction analysis. Distinctive endoeffects, given in the reference sample (Picture 5a) almost lack in modified acid fluoride binder which proves almost total transition of anhydrite into calcium sulfate dehydrate and considerable reduction of calcium carbonate

4. Summary

The regularities of changes in the phase composition during hardening ftorangidritovoj binders without modifying additives. The process of hardening of the binder is mainly due to the transition of soluble anhydrite to gypsum dihydrate. Finely grated waste anhydrite is an efficient component of modified acid fluoride binders that participates in the processes of structure formation in the quality of a crystallizing fuse. It allowed the authors to develop the composition of finishing materials based on them. The authors also presented the possibilities of overall utilization of acid fluoride binders, which requires engagement of undemanded wastes of hydrated acid fluoride, which assists in solution of ecological problems and decrease the cost of anhydrite finishing materials due to absence of sulfate chemical additives.

References

[1] A.A. Ponomarenko, The technology of acid fluoride recycling for the needs of portland cement production, Chemical technology. 6, 323-325 (2011).

[2] A.I. Kudyakov, The influence of sodium sulfate and sodium sulfite on structure forming processes of acid fluoride compounds, Building materials. 10, 50-53 (2012).

[3] V.S. Lesovik, The structure-forming processes of gypsum-containing composites taking into account the origin of raw material, News of Higher Educational Institutions. Construction. 4, 3-11 (2012).

[4] Y.M. Fedorchuk, Industrial anhydrite, its characteristics and utilization, TPU, Tomsk, 2005..

[5] A.V. Ferronskaya, Durability of gypsum-containing materials, products and structures, Stroyizdat, Moscow, 1984.
[6] V.V. Belov, Modifications of structure and qualities of building calcium sulfate-based composites, De Nova, Moscow, 2012.

The research is conducted with financial assistance of Russian Foundation of Fundamental Research grant № 14-03-31922 under the title “My first grant”.

Autors:

Anikanova Lubov Aleksandrovna, PhD, A/Professor alasmit@mail.ru

Kudyakov Aleksandr Ivanovich, DSc, Professor kudyakow@mail.tomsknet.ru

Volkova Olga Vitalevna, Research Assistant v.olga.nikitina@gmail.com

Tomsk State University of Architecture and Building, Solyanaya area 2
634003, Tomsk

Petropavlovskaya, V.; Pershikova, M.

Modified gypsum building materials with a basalt additive

Abstract

The introduction of waste in the production of basalt fiber composite gypsum hydration hardening can improve their bending strength. The use of mineral waste improves the properties of gypsum products and allows to recycle waste.

Introduction

A resident of the city spends 90% of his time indoors, so the quality of life depends on the safety of building materials. Building materials can be dangerous to human health, so it is necessary to provide the construction industry with safe and environmentally friendly materials. Building materials can be divided into the following groups: discordant and environmentally friendly.
Inharmonious construction materials emit toxic gases. They can cause many serious diseases. Many polymeric finishing materials and products containing phenol and formaldehyde are dangerous to health.
Eco-friendly materials do not contain toxins and irritants. They are not dangerous even when the reprocessing. Such materials include natural materials. They are everywhere. For example water, wood, clay, gypsum, etc. Gypsum throughout the life cycle is environmentally safe and reprocessing gypsum binder does not emit harmful substances. Gypsum materials meet the requirements for fire safety, no odor, they are non-allergenic, promote a favorable climate [1].
Effective ways to improve the environmental safety of construction materials are the rejection of harmful and toxic substances. Reinforcement gypsum products can increase their mechanical properties and avoid the formation of cracks during transportation.
On the building materials market gypsum 3D panels have appeared recently. These cladding panels are used for interior decoration of civil and residential buildings. They are becoming more popular because of their ecological safety. In the production of the panels mineral binder is used only. This composition allows to organize comfortable and safe living conditions.
Modifying additives in the form of carbon nanotubes, glass fibers, fibers, basalt fibers [2, 3, 4] might be included to a method of reinforcement. Technologies using basalt fibers are of great interest are. They are quite technologically advanced and have high mechanical properties. As an additive that increases the strength of the products may also be used basalt dust - waste from the production of basalt fibers.
This mineral builder allows you to reduce the cost of finished goods and dispose of the waste.

Main part

Results of research of possibility of receiving the strengthened gypsum structure are given in this article. They were followed by the possibility of use in the manufacture of gypsum 3D panels.

As the source material in research high-grade gypsum G-16 production Samara Gypsum Plant was used. Waste of Tver basalt fiber production as additive was used. It is not recyclable at present in the actual production.
Standard samples-beam and samples-cubes was used. They were tested after curing in a standard time in accordance with the requirements of IEC 23789, as well as the age of two days in an air-dry state. The water content varied during the experiment from 0.36 to 0.375 in increments of 0.05.
Depending on the strength of gypsum material waste fiber content of additives is shown in Figure 1.

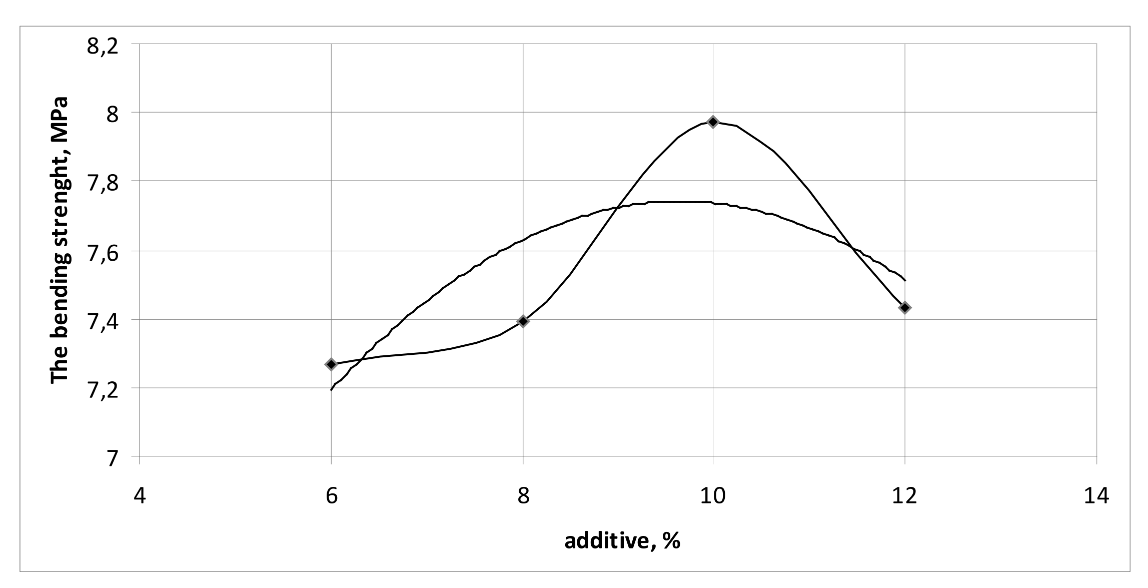


Figure 1
Effect of additives on the strength of the samples aged 2 hours

Results

The results displayed that the particulate reinforcement leads to increased material strength. Tensile strength gypsum composite increases on average by 10% when administered in an amount of additive from 6 to 10%. The values of flexural strength decreases with further increase in the amount of additive. This is due to lack of water for complete hydration reaction of gypsum binder. [5]
The highest value of bending strength gypsum is achieved when the content of additives basalt withdrawal of 10% and amounts to 7.96 MPa. The average density of stone - 1687 kg / m^3. It is also found that an increase in the concentration of the additive requires increasing the water content of the raw mix, or the introduction of a plasticizer.
The results of research of properties depending on the water content of gypsum are shown in Figures 2, 3.
An analysis of research shows that the properties of modified gypsum composites basalt dust depend on the content of the waste and the water content. The highest strength (58 MPa) is achieved at a water content of 0.36 (Figure 2). The average density of the samples is 1647 kg / m3 (Figure 3).
The highest density is achieved at a water content of 0.366. With a low content of water moldability of the mixture is not provided. "Excess water" present in the system by increasing the water content of more than 0.366. It is not involved in the process of hydration and increases the porosity of the product.

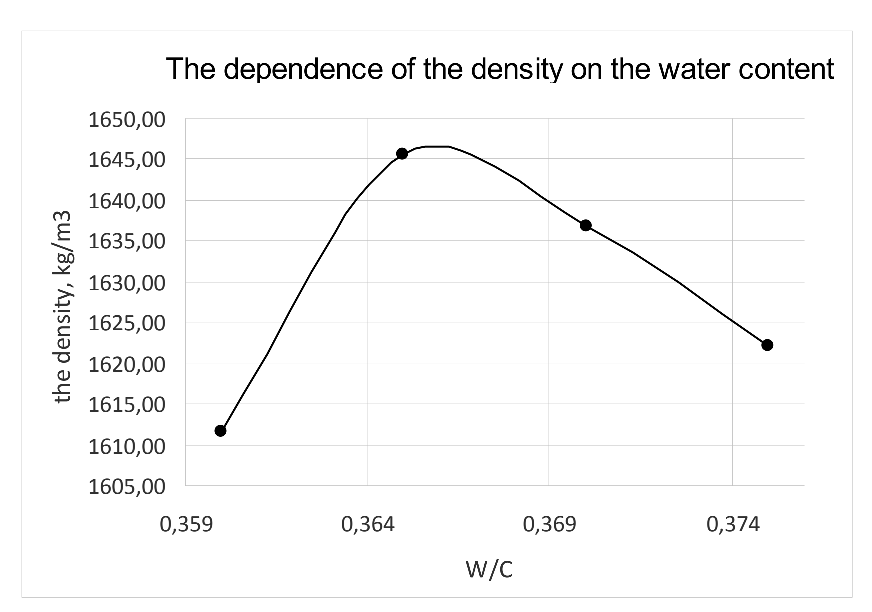


Figure 2
Influence of water on the compressive strength of the modified gypsum

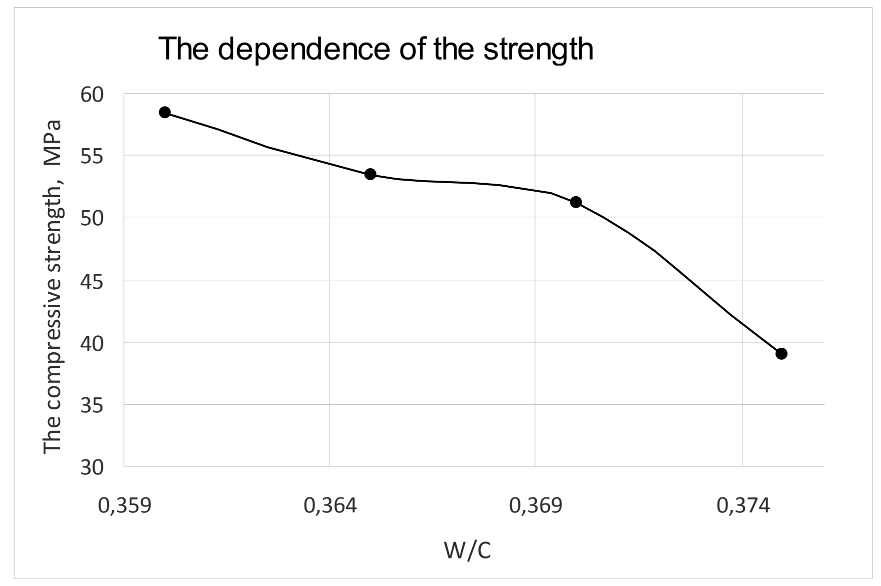


Figure 3
Effect of the water content by the density modified gypsum

Conclusions

Research has shown that it is possible to obtain effective gypsum composites with enhanced performance characteristics. Introduction builder (basalt dust) will provide the construction industry with high quality materials and dispose of waste production of basalt fiber.

Literature

[1] Ferronsky, A.: Gypsum materials and products (production and use) / A. V Ferronsky [et al.]; ed. A Ferronsky. - M .: DIA, 2004. - 488 p.
[2] Mognonov, D.: Improvement of strength properties of the asphalt concrete with basalt fibers / D Mognonov, [et al.] // Building Materials, 2012. - №10. - S.28-30.
[3] Lesovik, V.: Basalt fiber as a reinforcing material for dry construction mixtures / V. S Lesovik, G. Elias // Belgorod State Technological University. Shukhov: BGTU, 2010. - S. 109-193.
[4] Petropavlovskaya, V.: Self-reinforced Gypsum Composites / V.B Petropavlovskaya, T.B Novichenkova, A.F Buryanov, J. -B. Fisher // Building Materials, 2014. - № 7. - S. 19 - 21.
[5] Sagdatullin, D.: The rheological characteristics of aqueous suspensions of composite gypsum binder and its components / D. G Sagdatullin, N. N Morozova, V. G Khozin // Proceedings of the Kazan State Architectural University, 2009. - № 2 (12). - S. 263-268.

Wang, L.; Liu, Y.

Effect of Heavy Metals on Structure and Morphology of C-S-H Gel

Abstract:
Pure C-S-H gels and mixed C-S-H gels doping with heavy metal ions were synthesized using the alkali silicate and calcium salt solution reaction method according to the initial calcium silicon ratio(Ca/Si ratio) 0.8 and 1.8. Phase, structure and morphology characteristic of C-S-H samples were analyzed by XRD, IR and SEM methods. The results showed diffraction peak intensity decreased while spectral peak width increased for low Ca/Si ratio C-S-H gels; however, Ca-Si bond of silicon-oxide tetrahedron was destroyed , Ca^{2+} dissolved out from high Ca/Si ratio C-S-H gel and formed $Ca(OH)_2$; Si sites in silica tetrahedron structure of Pb-doped C-S-H gel changed in the way of Q^2 stretching vibration shifted to lower wavenumber Q^1 stretching vibration peak absorption intensity increased; Heavy metal ions can significantly change the morphology of low Ca/Si ratio C-S-H gel, and make high Ca/Si ratio C-S-H accumulating irregularly.

Key words:
C-S-H gel; heavy metal irons; structure; morphology

1. Introduction

Waste co-processing in cement kiln provides an important technical method to treat solid wastes for the purpose of harmlessness, resource and reduction. And it has been gradually recognized in recent years for its high technical and economic feasibility. But solid waste may have some potential risk to human beings and natural environment, such as heavy metals. Therefore stabilization and solidification mechanism of heavy metals attracts experts' attention and research input, which mainly focus on the cement clinker sintering and cement hydration processes[1].

C-S-H gels occupy up to 70% of primary hydration products of portland cement. Related characteristics are gels of amorphous and relatively high surface area. Studies show that in high alkali medium, Cd^{2+} may be adsorpted on the C-S-H gel in the form of $Cd(OH)_4^{2-}$or may replace Ca^{2+} of C-S-H gel to form amorphous cadmium silicates; Zn^{2+} forms amorphous $Zn(OH)_2$ and then is precipitated on the surface of hydration products; Pb^{2+} forms a waterproof layer of $Pb(OH)_2$ on the surface of cement particles, which prevents cement hydration and changes the C-S-H density and nanostructure; K^+, Na^+ and other metal cations can exist on surface of C-S-H gels by physical adsorption[2-4].

When cement-based material is offered as solidification materials of heavy metal ions, different heavy metals have different existing forms in hydration product, which means C-S-H gels may absorb multiply heavy metals in the cement hydration process. However it need further research on the influence of heavy metal ions on the structure and morphology of C-S-H gels. In this paper, pure C-S-H gels are formed using solution method with alkali silicates and calcium salts, and mixed C-S-H gels are formed by doping soluble heavy metal reagents. And using XRD, IR and other method, it is discussed and analyzed that influences of Cr^{3+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} or Cd^{2+} on the structure and morphology of C-S-H gels with different Ca/Si ratios.

2. Experiment

2.1 Raw materials

Chemical reagents (analytically pure level), such as $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$、$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ and nitrates with Cr^{3+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} or Cd^{2+} are as raw materials; deionzed water is as experimental solvent after it is boiled for 30 minutes to remove soluble CO_2.

2.2 Synthetic method

2.2.1 Pure C-S-H gels

C-S-H gel samples with different C/S ratios(C/S=0.8 and C/S=1.8) are prepared by solution method, with raw materials $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ and $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$. The procedures are: amount of $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ was weighted by stoichiometric ratio to prepare $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ solution, and then mixed the solution with $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ solution under the stirring condition. To ensure the stable C-S-H gels, pH of the mixed solution shall be kept more than 13.0. Samples shall keep the continuous reaction state for 7 days in the 60 °C water bath, with regular stirring. When the reaction finished, solid substances were filtered, and then washed with deionized water and absolute ethanol (analytically pure) several times. The filtered products were dried in a vacuum oven to obtain the pure C-S-H gel.

2.2.2 Mixed C-S-H gels

A certain amount of nitrate containing Cr^{3+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} or Cd^{2+} were weighted to prepare solution. Then they were added $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ and $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ mixed solution under the stirring condition. Mixed C-S-H gel samples with different heavy metal ions were prepared, separately with dosage of heavy of 2% and 4%, according to the synthetic method of 2.2.1.

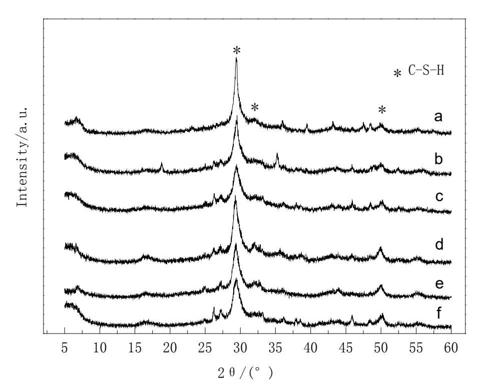
2.3 Testing method

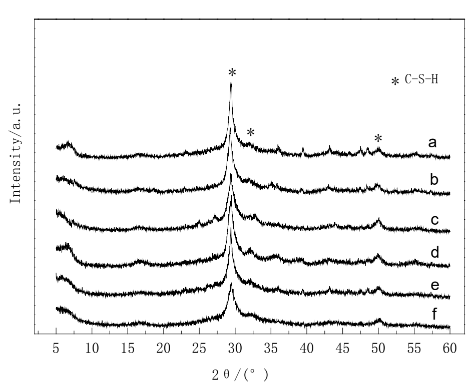
Samples were tested on XRD, IR, SEM methods. XRD analyses were performed on samples. A Bruker D/MAX-ⅢA was used. The X-ray patterns were acquired in the 2θ(10–100°) interval with a scanning step of 2°/min. A Tensor 27 infrared spectrometer was used to measure the wave number changes of each C-S-H group vibration. The IR testing thin slices samples were prepared by pressing the grinding samples mixed in KBr. The surface morphology was observed with S4800 field emission scanning electron microscopy.

3. Analysis

3.1 XRD

Synthetic C-S-H gels were semi-crystalline substances by the solution reaction method of alkali silicate and calcium salt. Diffraction pattern of these C-S-H samples doping with a certain heavy metal ions can be seen in Figure 1 and 2.



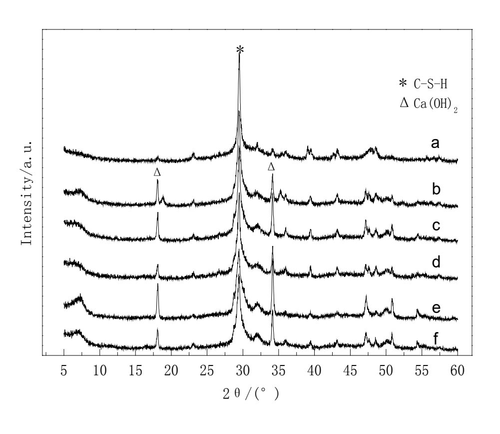


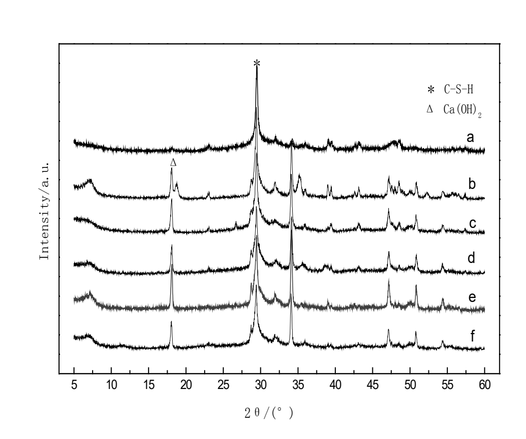
(1) with 2% heavy metals (2) with 4% heavy metals

a. pure C-S-H; b. C-S-H+ Cd^{2+}; c. C-S-H+Zn^{2+}; d. C-S-H+Cu^{2+}; e. C-S-H+Pb^{2+}; f. C-S-H+Cr^{3+}

Fig.1: XRD pattern of pure and mixed C-S-H gels （C/S=0.8）

About pure C-S-H gel, the XRD analysis shows that there are diffuse diffraction peak at 3.07Å, 2.70 Å and 1.83 Å, which are consistent with the descriptions in the literature [5]. The C-S-H gel particles were semi-crystalline C-S-H(I). They are two layers of $[SiO_4]^{4-}$ tetrahedra chain linked on both ends with CaO polyhedral to form a "sandwich" structure. After doping heavy metal ions, the diffraction patterns are still with the main phase, semi-crystalline (I). And new phases have not emerged, which means characteristic peaks have no changes. While the intensity of characteristic peaks has somewhat weakened, width of characteristic peaks has significantly widened than that of pure C-S-H gels, and the position of characteristic peaks has a certain deviation. In a conclusion, heavy metal ions might enter the interlayer gaps between layered silicate structures of low Ca/Si ratio C-S-H gels, to make the position of characteristic peaks shifted.





(1) 2% doped (2)4% doped

a. pure C-S-H; b. C-S-H+ Cd^{2+}; c. C-S-H+Zn^{2+}; d. C-S-H+Cu^{2+}; e. C-S-H+Pb^{2+}; f. C-S-H+Cr^{3+}

Fig. 2: XRD pattern of pure and Pb-doped C-S-H gel（C/S=1.8）

When the Ca/Si ratios were higher, XRD patterns of mixed C-S-H gels with heavy metal ions have some changes: $Ca(OH)_2$ peaks with a high crystallized degree appear, intensity of $Ca(OH)_2$ peaks are enhanced with the increasing dosage of heavy metal ions. These phenomena indicate that mixed C-S-H gels with heavy metal ions have the main phase as C-S-H gel and have a certain $Ca(OH)_2$ phase. Meanwhile, doping with Cr^{3+}, Pb^{2+}, Cu^{2+} and other heavy metal ions, the position of characteristic peaks moves to the direction of low angle, and the width of characteristic peaks increased significantly. Literature [4] pointed out that the when hydration liquid phase contains a certain heavy metal ions, C_3S hydration reaction could form $Ca(OH)_2$ precipitation if the solution pH> 12.5. And when the content of

heavy metal ions were higher, Ca^{2+} and heavy metal ions may form co-precipitation. Literature [6] pointed out some heavy metals could squeeze into layer structure of the high Ca/Si ratio C-S-H gel and damage the bonding between Ca^{2+} and layer structure of $[SiO_4]^{4-}$ tetrahedra, and make Ca^{2+} eluted from the structure. Thus the characteristic peak position of C-S-H gels may be shifted. well-crystallized $Ca(OH)_2$ crystals forms when the Ca^{2+} replaced in structure reacting with OH^- in the liquid phase; and with the increasing of heavy metal dosage, the amount of Ca^{2+} replaced and $Ca(OH)_2$ crystals may be increasing.

3.2 IR

Benard [7] studies had shown that Pb^{2+} in the cement paste might bond with $[SiO_4]^{4-}$ tetrahedral in the form of Q^1 and Q^2 in C-S-H gels. In order to detailed analysis the effect of heavy metal ions on $[SiO_4]^{4-}$ tetrahedral structure in high Ca/Si ratio C-S-H gels, this paper took mixed C-S-H gels with Pb for the example to explore the structural changes. Table 1 shows the infrared characteristics pattern of C-S-H gel, and the absorption band of 970 cm^{-1}, which is caused by the asymmetric stretching vibration of $[SiO_4]^{4-}$ and acts as the diagnostic characters of C-S-H gels.

Tab.1: IR spectrum of mixed C-S-H gels doped with Pb^{2+}

Group of bond	δ (O-Si-O)	γs(Si-O-Si)	γ(Si-O) (Q^2)	O-Ca-O	δ(O-H)	γ(O-H)
Wave number(cm^{-1})	450	650	970	1445	1640	3440

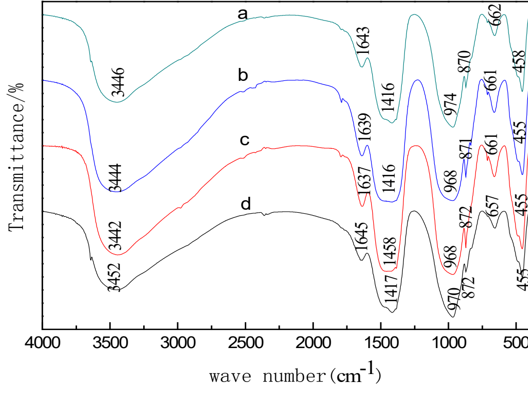


Fig. 3: IR pattern of pure and Pb-doped C-S-H gel（C/S=1.8）

From Figure 3, a strong γ (Si-O) Q^2 stretching vibration peak in 974 cm^{-1} shows in the pure C-S-H gel pattern, the same group and bonds shows in the Pb-doped C-S-H pattern, only with some intensity changes. γ (Si-O) Q^2 stretching vibration near 970 cm^{-1} shifts to lower wave number and the area and intensity of Q^2 characteristic peak is gradually reduced, however, the area and intensity of Q^1 characteristic peak was the opposite. In the structure, the vibration frequency of Q^2 decreases, but the vibration frequency of Q^1 increases. That means the polymerization of $[SiO_4]^{4-}$ tetrahedral decreases, the number of bridging oxygen reduces and the chain length of silicon-oxygen tetrahedra becomes shorter with the increasing Pb. That shows in the IR pattern as the relative contents of Q^2 and Q^1 increasing. The peak on 1445 cm^{-1} is the O-Ca-O vibration peak. After C-S-H gels doping Pb, the intensity of this peak have gradually weakened. The reasons may be that Ca-O bond pattern changes and Ca ions dissolute from the “sandwich” structure, after Pb entering into the layer structures of C-S-H gels, which is consistent with the XRD results. In a conclusion, heavy metal ions might be accessible to enter the layer structure of high Ca/Si ratio C-S-H gels and damage the bond pattern of Ca ions.

3.3 Morphology Analysis

After doping metal ions, the morphology of C-S-H gels with different Ca/Si ratios makes some changes as shown in figure 4 and figure 5.

Seen from Figure 4, the pure C-S-H gels with low Ca/Si ratio are near-spherical round particles, non-clear boundary particles, particle packing, gelatinous mass, plenty of gaps between the gel systems, loose structure, directly from the appearance. After C-S-H doping with different heavy metal ions, the morphology of gels have changed significantly, with flower-shaped, leaf-shaped and other types of hydration products. For an example, the mixed C-S-H gels with Cd^{2+} have changed into entirely spicule substance with sharp clean edge, indicating heavy metal ions might significantly alter morphology of C-S-H gels.

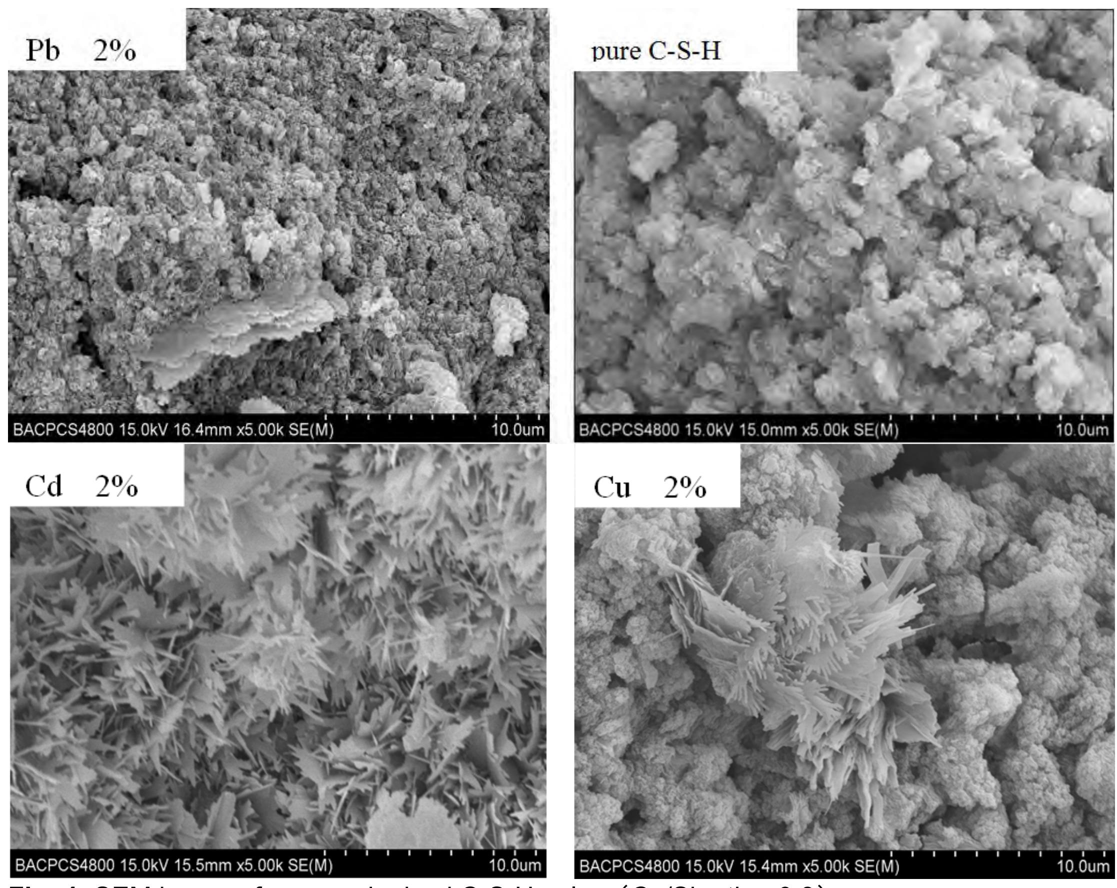


Fig. 4: SEM image of pure and mixed C-S-H gels （Ca/Si ratio =0.8）

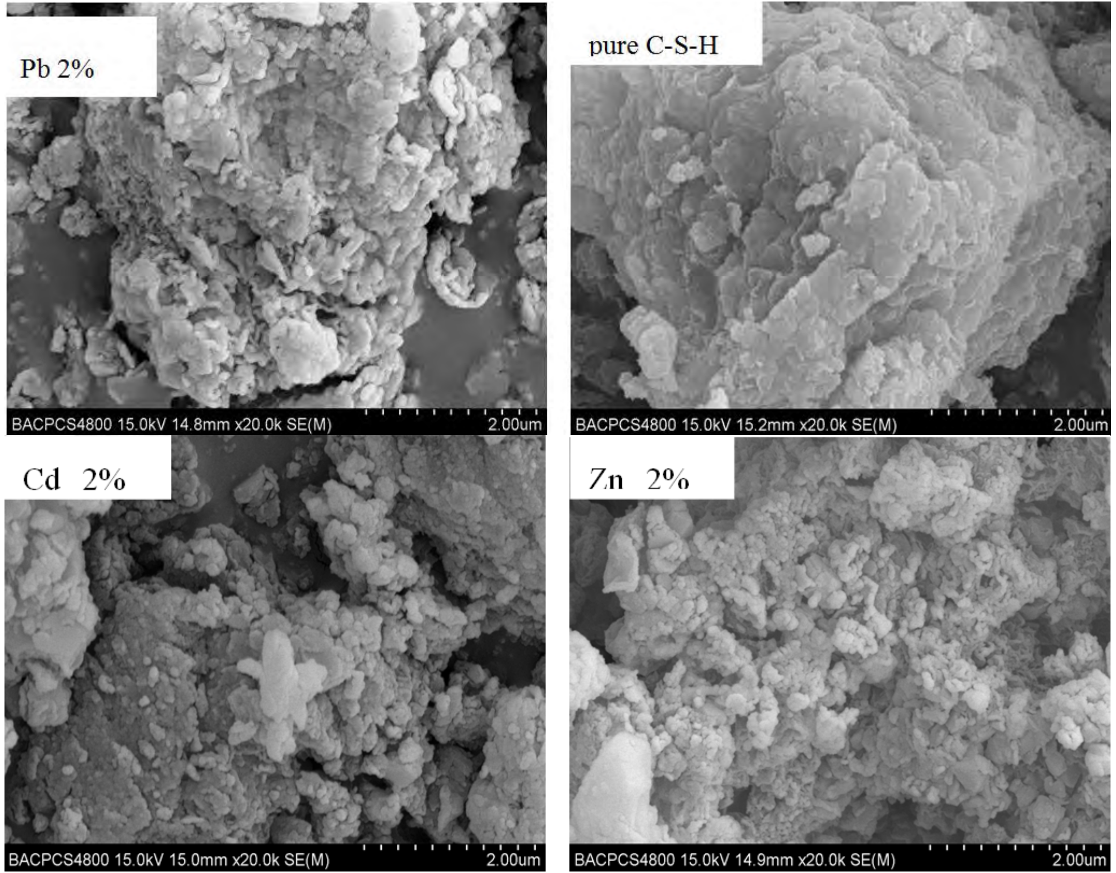


Fig. 5: SEM photograph of pure and heavy metal ions-doped C-S-H gel （C/S=1.8）

Seen from Figure 5, the pure C-S-H gels with high Ca/Si ratio are low crystallinity and low ordering parameter hypocrystalline gelatinous mass, which are of obvious layer structures and globular particles for the layer-to-layer connection. After doping heavy metal ions, C-S-H gels appear irregular granular accumulation form and particle sizes of C-S-H gels have the decreasing tendency. These phenomena indicate that interaction force between particles has a weakening trend after doping heavy metal ions.

4. Conclusion

(1) when hydration liquid phase doping with heavy metal ions, there were no new phases existing in C-S-H gels with low Ca/Si ratio; and for C-S-H gels with high Ca/Si ratio, chemical bond between Ca^{2+} and $[SiO_4]^{4-}$ tetrahedral might be easy to break, to dissolute Ca^{2+} and form $Ca(OH)_2$ crystals.

(2) for high Ca/Si ratio C-S-H gel doping with Pb, Q^2 stretching vibration peak shifted towards low wave number, absorption intensity of Q^1 stretching vibration peak increased, polymerization degree of silicon oxygen tetrahedron gradually reduced and the chain of silicon oxygen tetrahedron became shorter gradually.

(3) heavy metal ions could significantly change the morphology of C-S-H gel with low Ca/Si ratio and make C-S-H gels with high Ca/Si ratio be in irregular granular accumulation form.

Acknowledgment

We are gratefully acknowledged the financial support from the Ministry of Science and Technology of the People’s Republic of China, National Science and Technology

Basic Work Project, Investigation of environmental situation of China's cement industry (Project No.: 2014FY110900).

References

[1] Yao Yan,Wang Xin,Yan Bilan etc. *The Research on Heavy Metal Ions Curing and Its Influence on the Cement Hydration Process*[J].Bulletin of the Chinese Ceramic Society. 2012,31(5):1138-1144.

[2] Marie-Pierre Pomiès, Nicolas Lequeux, Philippe Boch. *Speciation of cadmium in cement: Part I.Cd^{2+} uptake by C-S-H*,Cement and Concrete Research, 2001, 31(4), 563-569.

[3] G. Kakali,1S. Tsivilis, and A. Tsialtas. *Hydration of ordinary cement made from raw mixcontaining transition element osides*. Cement and Concrete Research. 1998, 28: 335-340.

[4] Q.Y.Chen, M.Tyrer, C.D.Hills, etal. *Immobilisationof heavy metal in cement-based solidification/stabilisation:A review* [J].Waste Management,2009,29:390–403.

[5] Yang Nanru,Yu Wen. Atlas *Handbook of Inorganic Non-metallic Materials* [M].WuHan: Wuhan University of Technology Press,2000.

[6] Wang Xin, Yan Bilan, WangLan ect. *The Research on Capturing Several Heavy Metal Irons and Its Stability of C-S-H with Different Ca/Si* [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society,2012,31(6):1356-1362.

[7] Benard,Rose,Hazemann,et al. *Modelling of Pb release during Portland cement alteration*[J].Advances in Cement Research,2009,21(1):1-10.

[8] LvLinnv,ZhaoXiaogang,HeYongjia etc. *Effect of C/S on Structure and Morphology of C-S-H Gel*[A]. Cement Branch of Chinese Ceramic Society First Annual Conference Proceedings [C],2009.

[9] LiDedong. *Infrared spectroscopy study of sulphur aluminate cement* [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society,1984,12(1):119-125.

[10] Alessandra Mendes,Will P.Gates, Jay G.Sanjayan,et al. *NMR,XRD,IR and synchrotron NEXAFS spectroscopic studies of OPC and OPC slag cement paste hydrates*[J].Materials and Structures,2011,44:1773–1791.

[11] Wang Xin,Liu Jing,WangLan etc. *Adsorption and Solidification of Pb by C-S-H Gel*[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society,2012,31(5):1039-1043.

Autors:

Prof. Lan Wang wanglan@cbmamail.com.cn
State Key Laboratory of Green Building Materials
China Building Materials Academy
Beijing,100024,China

Winnie Matthes[a], Thomas Bohne[b], Moussa Baalbaki[a], Albrecht Wolter[b]

[a]Holcim Technology Ltd., Holderbank, Schweiz, [b]TU Clausthal, Germany

Improvement of concrete performance by packing optimization of the cement

Abstract

The performance of multiple composite cements containing Ordinary Portland cement (OPC) and one or more supplementary cementitious materials (SCMs), conventional ground granulated blast-furnace slag (Ggbfs), very fine ggbfs (Ggbfs F), Fly ash (FA) and/or silica fume (SF) was investigated in Holcim Cone™ concrete mortars. In contrast to conventional standard mortars, Holcim Cone™ concrete mortars allow to directly assess concrete properties, such as workability, hardening and performance of concrete admixtures. The fresh and hardened mortar properties were related to both, cement design and simulated dry packing density of the composites. The latter was simulated with two methods, Lee and RASIM.
Altogether, the performance of the multiple composite cements in concrete mortars was determined by the intrinsic hydraulic reactivity and by the particle size distribution (PSD) of the cement constituents. When ggbfs was replaced by FA, the strength decreased. This has to be attributed to both, the lower reactivity of FA vs Ggbfs and to its unfavourable PSD, which reduced packing density.
The calculation of packing densities with fully disagglomerated SF resulted in a step change from 82 up to 88 Vol% (Lee). For condensed SF, the packing density would be lower, because only part of the material would disagglomerate. As expected, SF additions reduce the workability of the concrete mortars, but combined with superplasticizer (SP), the early strength is enhanced. This is due to the filling and crystallization seeding effect of SF and due to its intrinsic pozzolanic reactivity, which is amplified by the extremely high surface area.
For all systems, regression coefficients were elaborated, which allow a very precise prediction of strength development.
Holcim is applying the concept of particle size optimized composite cements in numerous commercial products, e.g.“Opticeo ® 4 HP” by Holcim France, “Holcim Pur 5R” and “Holcim-Duo 4N” by Holcim Germany, and “Holcim Optimo 4” by Holcim Switzerland.

1. Background

In Europe the majority of cements produced are composite cements, consisting of Portland cement clinker, calcium sulfate and one or more SCMs. Composite cement concrete has numerous benefits over Portland cement (OPC) concrete, because by using SCM, a higher late strength development can be achieved, coupled with numerous durability benefits, such as elevated resistance to chemical attack, be it from seawater, sulfate-containing environment or the like, reduced permeability for gases and liquids and thus reduced carbonation depth.
Composite cements are mainly produced by intergrinding clinker, Ca-sulfate and SCMs. However, when using very soft or very hard SCMs, separate grinding is beneficial. It allows to limit the overgrinding of very soft components and ensures to achieve sufficient fineness of the harder component. On top, separate grinding enables the cement producer to optimize the particle size distribution (PSD) of the final cement for maximum performance in terms of strength and durability. In this context, the

present study investigates, how the particle size distribution of the cement constituents, together with their intrinsic hydraulic reactivity, affects performance in concrete mortars.

2. Objectives

In this study the influence of the granulometric composition and intrinsic reactivity of multiple composite cements on the properties of Holcim Cone™ concrete mortars was investigated. The performance testing was done at Holcim Technology Ltd, Switzerland. Furthermore it was investigated inasmuch this performance could be linked to the simulated dry packing density of the cements. The latter was calculated at University Clausthal by applying and comparing two different simulation algorithms - Lee and RASIM.

3. Materials and Methods

3.1 Cement constituents and Holcim Cone™ mortar testing

In this study, a commercial OPC, a conventional Ggbfs, a finely ground Ggbfs (Ggbfs F), a FA and a condensed SF were used. These materials were analysed at Holcim Technology Ltd. regarding their composition and PSD (Mastersizer 3000 MALVERN, Fig. 1). In addition to the PSD of the condensed SF also a curve of uncondensed SF is shown, which was used in the calculations of packing density.

The performance of the multiple composite cements was tested at Holcim Technology Ltd. with Holcim Cone™, an in-house developed method. It is based on concrete mortars, which correspond to a defined concrete design. In contrast to conventional standard mortar testing of a mixture of standard sand, cement and water, testing concrete mortars allows to work based on real concrete designs including concrete admixtures and sand from the field. Thus, effects of admixtures and cement and concrete design on fresh and hardened properties can be assessed.

The mortars used in this study contained 1765 g cement, 2700 g EN standard sand Beckum, and had a constant w/c of 0.35. The dosage of the Polycarboxylate-based superplasticizer, BASF Glenium C 327, was varied to achieve a target flow of 230 +/-15 mm after mixing. With this Holcim Cone™ mortar design 23 cement formulations were tested (Table 1). The testing program and data processing was done with the Design-of-Experiments (DoE) approach using the software “Minitab 17”.

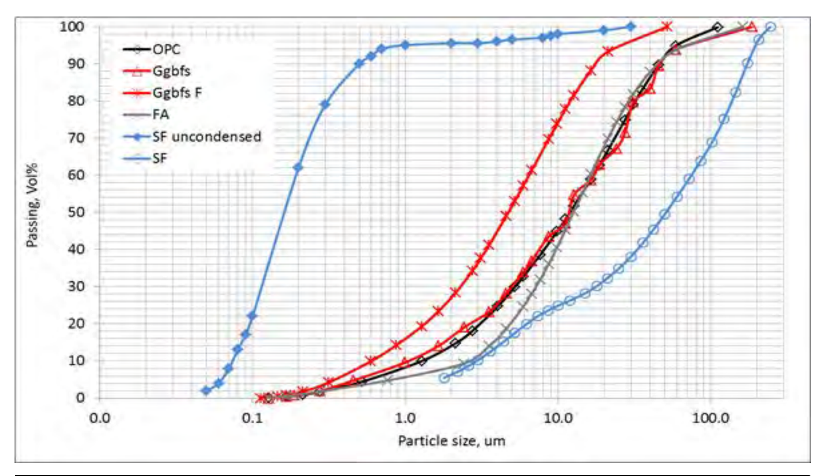
The setting time of the Holcim Cone™ mortars was measured with Holcim Heat™, a Holcim in-house development, which is based on the continuous measurement of evolving temperature of the concrete mortars under semi adiabatic conditions. From the temperature curve, the initial and final setting times are derived.

3.2 Simulation of dry packing density

The packing density was calculated based on the PSD of the composite cements. The semi-empirical Lee algorithm [1] is based on a binary combination of all particle sizes representing the width in the size distribution [2] [3]. During the computation of the packing fraction, coefficients are calculated based on the diameter ratios of the different particles. These coefficients are weighted by the different volume fractions and, when summed up, lead to packing coefficients and, finally, the total packing density of the particle size distribution [4].

As second method for calculating the dry packing density was the iterative simulation tool RASIM [6]. It employs a collective rearrangement algorithm. The domain is initially randomly filled by spherical particles, which may overlap. During every iteration, the overlaps between the particles are progressively reduced whilst the volume of the simulation domain increases. Each particle distribution is split into multiple fractions,

which are simulated individually. The total packing density is computed from the results of the individual simulations [6].



		OPC	Ggbfs	Ggbfs F	FA	SF	SF uncondensed
R32	%	20.2	19.6	1.9	17.4	60.6	0
R45	%	10.6	10.8	0.3	10.2	53.1	0
R90	%	0.9	2.2	0	2.1	34.8	0
D50	um	12.0	12.4	4.7	12.6	51.0	0.15
RRSB n	-	0.85	0.87	0.9	1.113	0.67	na
RRSB d'	um	18.3	18.5	7.1	18.4	78.45	na
Blaine	cm2/g	3513	4183	7356	3662	na	na
Density	g/cm3	3.21	2.91	2.92	2.39	2.35	2.35

Fig. 1: PSD and fineness indicators of OPC and SCMs.

System	Mix number	Mix Name	OPC, wt%	Ggbfs, wt%	Fine Ggbfs (GgbfsF), wt%	FA, wt%	SF, wt%	Total, wt%
Reference	6988_1	40 OPC_60 Ggbfs_Reference	40.0	60.0	0.0	0.0	0.0	100.0
Ggbfs-GgbfsF-FA	6988_2	40 OPC_22.5 Ggbfs_15 GgbfsF_22.5 FA	40.0	22.5	15.0	22.5	0.0	100.0
	6988_3	40 OPC_45 Ggbfs_15 GgbfsF	40.0	45.0	15.0	0.0	0.0	100.0
	6988_4	40 OPC_15 Ggbfs_30GgbfsF_15 FA	40.0	15.0	30.0	15.0	0.0	100.0
	6988_5	40 OPC_15 GgbfsF_45 FA	40.0	0.0	15.0	45.0	0.0	100.0
	6988_6	40 OPC_11.3 Ggbfs_7.5GgbfsF_41.3 FA	40.0	11.3	7.5	41.3	0.0	100.0
	6988_7	40 OPC_30 Ggbfs_30GgbfsF	40.0	30.0	30.0	0.0	0.0	100.0
	6988_8	40 OPC_30 Ggbfs_30 FA	40.0	30.0	0.0	30.0	0.0	100.0
	6988 9	40 OPC 41.3 Ggbfs 7.5GgbfsF 11.3 FA	40.0	41.3	7.5	11.3	0.0	100.0
	6988_10	40 OPC_26.3. Ggbfs_22.5 GgbfsF_11.3 FA	40.0	26.3	22.5	11.3	0.0	100.0
	6988_11	40 OPC_60 FA	40.0	0.0	0.0	60.0	0.0	100.0
	6988_12	40 OPC_30 GgbfsF_30 FA	40.0	0.0	30.0	30.0	0.0	100.0
	6988_13	40 OPC_11.3 Ggbfs_22.5 GgbfsF_26.3 FA	40.0	11.3	22.5	26.3	0.0	100.0
Ggbfs_GgbfsF_SF	6988_14	40 OPC_39 Ggbfs_15 GgbfsF_6 SF	40.0	39.0	15.0	0.0	6.0	100.0
	6988_15	40 OPC_34.5 Ggbfs_32.5 GgbfsF_3 SF	40.0	34.5	22.5	0.0	3.0	100.0
	6988_16	40 OPC_18 Ggbfs_30GgbfsF_12 SF	40.0	18.0	30.0	0.0	12.0	100.0
	6988_17	40 OPC_54 Ggbfs_6 SF	40.0	54.0	0.0	0.0	6.0	100.0
	6988_18	40 OPC_24 Ggbfs_30GgbfsF_6 SF	40.0	24.0	30.0	0.0	6.0	100.0
	6988_19	40 OPC_43 Ggbfs_7.5 GgbfsF_9 SF	40.0	43.5	7.5	0.0	9.0	100.0
	6988_20	40 OPC_33 Ggbfs_15 GgbfsF_12 SF	40.0	33.0	15.0	0.0	12.0	100.0
	6988_21	40 OPC_28.5 Ggbfs_22.5 GgbfsF_9 SF	40.0	28.5	22.5	0.0	9.0	100.0
	6988_22	40 OPC_48 Ggbfs_12 SF	40.0	48.0	0.0	0.0	12.0	100.0
	6988_23	40 OPC_49.5 Ggbfs_7.5 GgbfsF_3 SF	40.0	49.5	7.5	0.0	3.0	100.0

Table 1: Composition of the composite cements tested in Holcim Cone™ mortars.

4. Results and Discussion

4.1 <u>Workability and setting time</u>

When working with concrete mortars, the demand of the superplasticizer to achieve the target flow is a measure for workability. The reference cement with 60% ggbfs and the

composites with fine ggbfs had a superplasticizer demand between 0.32 and 0.37% (Fig. 2). The composites with 30-45% FA required only 0.28-0.30% SP, which confirms the known positive effect of FA on concrete workability due to the ball bearing effect of spherical, glassy particles within the ash. The composites with SF showed a linear correlation between the SF content in the cement and superplasticizer demand. This workability reduction is typical for SF composites and can be attributed to the extremely high surface area of the material.
Connected to the dosage of PCE-based superplasticizers is the initial setting time. The typical positive relation was found for the SF composites (diamond symbols in Fig. 2). At superplasticizer dosages <0.5%, initial setting time is not affected.

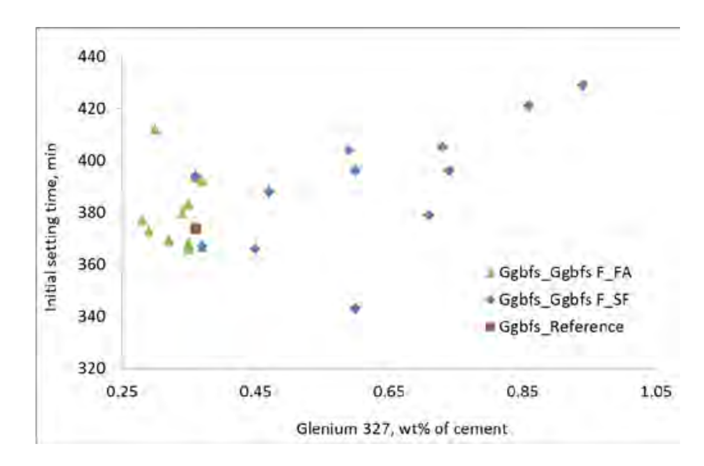


Fig. 2: Superplasticizer dosage versus initial setting time of composite cements.

4.2 Compressive strength

The compressive strength of the concrete mortars shows the beneficial effect of fine ggbfs additions (Fig. 3). The strength can further be improved by introducing silica fume, especially at early age. Fly ash has a negative effect on strength development due to its lower, pozzolanic reactivity, compared to ggbfs.
The compressive strength development of the two systems can be very reliably predicted using the regression coefficients listed in Table 2. The 28d strength of the system OPC - Ggbfs - Ggbfs F - SF did not allow correlation, as all results were in a similar range.

Regression formulas for prediction of Compressive Strength (CS) of Holcim Cone TM concrete mortars	S	R-sq	R-sq (pred)	R-sq (adj)
OPC-Ggbfs-Ggbfs F-FA				
CS 1d = 6.98*wt% Ggbfs + 11.12 * wt% Ggbfs F + 4.08 * wt% FA - 2.21* wt% Ggbfs F * wt% FA	0.22	98.1	95.34	97.46
CS 2d = 19.96*wt% Ggbfs + 31.55 * wt% Ggbfs F + 8.54 * wt% FA - 1.99* wt% Ggbfs F * wt% FA	0.31	99.67	99.1	99.57
CS 28d = 72.94*wt% Ggbfs + 86.3 * wt% Ggbfs F + 33.01 * wt% FA +32.7 * wt% Ggbfs F * wt% FA + 21.07*wt% Ggbfs * wt% FA	1.79	98.75	96.99	98.12
OPC-Ggbfs-Ggbfs F-SF				
CS 1d = 6.91*wt% Ggbfs + 12.07 * wt% Ggbfs F + 11.39 * wt% SF	0.71	72.24	55.14	66.69
CS 2d = 21.23*wt% Ggbfs + 41.23 * wt% Ggbfs F + 34.11 * wt% SF - 17.73 * wt% Ggbfs * wt% Ggbfs F	1.35	85.68	65.74	80.9

Table 2: Prediction of the compressive strength according to regression analysis.

4.3 Dry packing density

The results of RASIM and Lee simulations show, that the addition of fine ggbfs with an average particle size of ca 5 um has a limited impact on packing density (Fig. 4). The addition of FA with its steep PSD and lack of fines (Fig. 1) reduces it. The virtual addition of uncondensed silica fume leads to a significant increase in packing density by >5 Vol%. An optimum is reached – according to RASIM at 6-9% SF in the cement, according to Lee at 12% SF.

The dry packing density of the systems OPC- Ggbfs-Ggbfs F - FA and OPC - Ggbfs - Ggbfs F - SF can be predicted with a very high accuracy (Table 3).

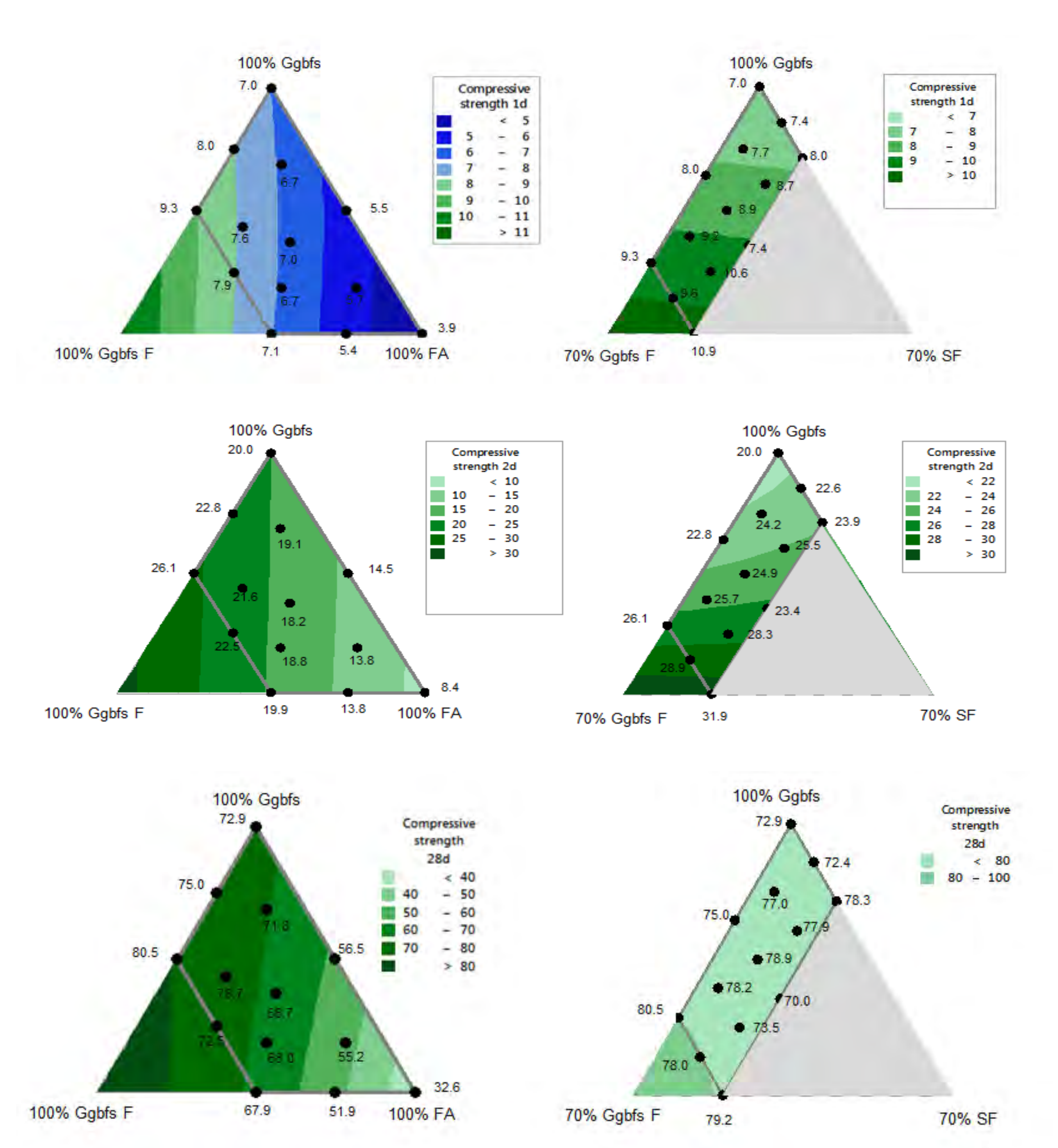


Fig 3: Compressive strength of concrete mortars with 40% OPC + 60% SCM at 1, 2, and 28 days.

Regression formulas for prediction of calculated dry packing density (DPD) of composite cements	S	R-sq	R-sq (pred)	R-sq (adj)
OPC-Ggbfs-Ggbfs F-FA				
DPD Lee = 81.46*wt% Ggbfs + 79.45 * wt% Ggbfs F + 78.05 * wt% FA + 5.45* wt% Ggbfs F * wt% FA+0.32*wt% Ggbfs * wt% FA + 2.62 * wt% Ggbfs * wt% Ggbfs F	0.01	99.99	99.93	99.99
DPD RASIM = 87.74*wt% Ggbfs + 85.04 * wt% Ggbfs F + 84.16 * wt% FA + 6.89* wt% Ggbfs F * wt% FA + 1.2 *wt% Ggbfs * wt% FA + 3.94* wt% Ggbfs * wt% Ggbfs F	0.13	98.98	97.01	98.25
OPC-Ggbfs-Ggbfs F-SF				
DPD Lee = 81.38 *wt% Ggbfs + 78.64 * wt% Ggbfs F + 13.35 * wt% SF + 124.74 * wt% Ggbfs * wt% SF + 123.83 * wt% Ggbfs F * wt% SF + 3.54 * wt%Ggbfs * wt% Ggbfs F	0.41	98.38	95.39	97.22
DPD RASIM = 88.0*wt% Ggbfs + 86.1 * wt% Ggbfs F -132.7 * wt% SF + 305.5 * wt% Ggbfs * wt% SF + 303.0 * wt% Ggbfs F * wt% SF	0.43	97.64	90.90	96.46

Table 3: Prediction of dry packing densities according to regression analysis.

Although the simulations according to RASIM and Lee are based on fundamentally different algorithms, the results of packing densities correlate linearly (Fig. 5). The RASIM-algorithm typically results in higher packing densities.
The duration of both simulations varies significantly. Simulations according to Lee take a few seconds. The simulation according to RASIM takes between 2.5 and 6 hours. Due to the iterative algorithm and the possible deviation of the simulated packing densities, the RASIM-simulations were repeated 10 times.

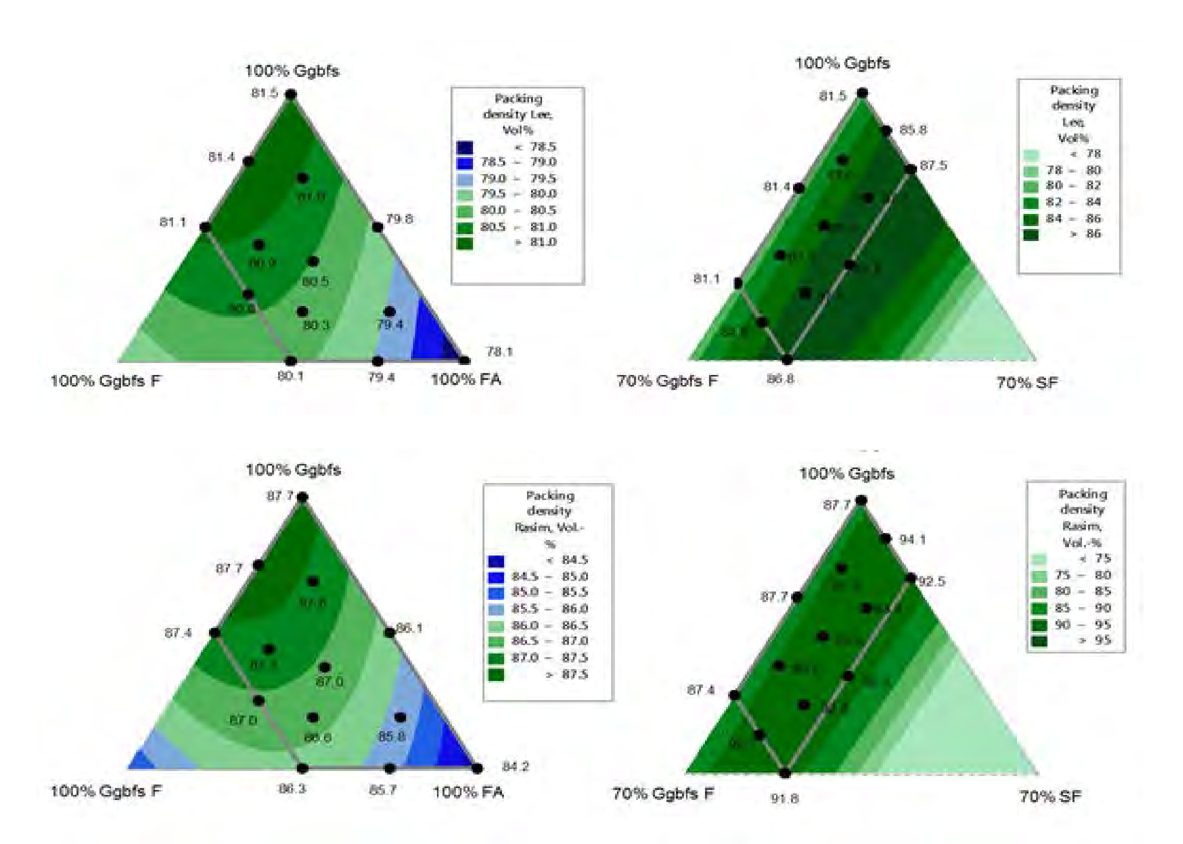


Fig. 4: Simulated packing densities of the systems OPC - Ggbfs-Ggbfs F - FA and OPC - Ggbfs - Ggbfs F - SF according to Lee and RASIM

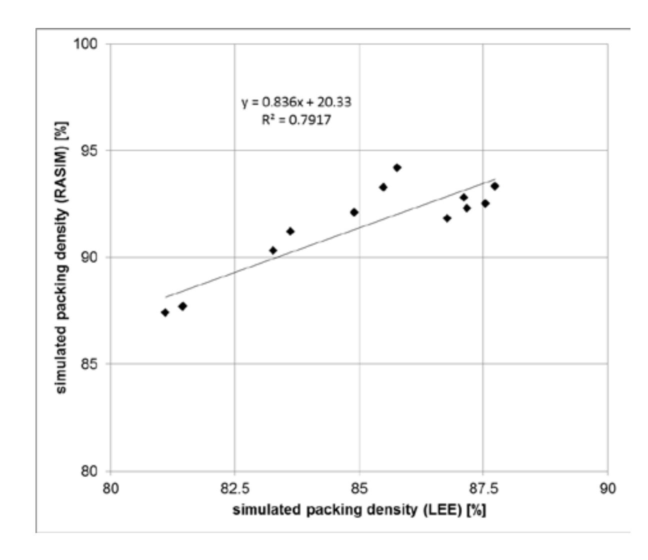


Fig 5: Calculated dry packing densities of the systems OPC – Ggbfs - Ggbfs F - FA and OPC - Ggbfs - Ggbfs F - SF according to Lee and RASIM.

4.4 Dry packing density versus concrete mortar performance

The calculated packing density of the OPC-Ggbfs-Ggbfs F-FA composites showed no clear relation to the SP demand. The positive correlation observed for the SF composites must be attributed to the strong influence of the SF content of the cement, which is dominating both, SP demand and calculated packing density (Fig. 6).
The calculated dry packing density of cements with Ggbfs, Ggbfs F, and FA (average particle size 5 to 13 µm) varied in a range of ~3.5 Vol%. The reduction of packing density was mainly caused by the FA added (Fig. 4, Fig 7). On top, FA has a lower reactivity than ggbfs. Therefore with increasing FA addition, cement reactivity decreases. Thus, the lower strength of FA composites can be related to both, the lower cement reactivity and, potentially, unfavourable dry packing density (Fig. 7).

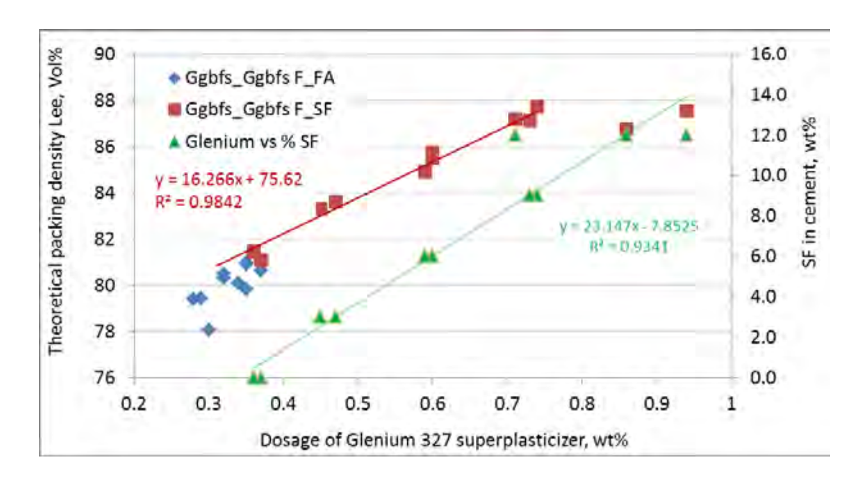


Fig. 6: SF content in cement and dry packing density Lee vs SP demand of concrete mortars with 40% OPC and 60% SCM.

The strength of the composites with SF differed in a very narrow range (Fig 3). Considering additionally the fact, that the packing density calculations were based on uncondensed material, but the SF used in the mortar tests was agglomerated and at most partially disagglomerated during mixing, a correlation of these parameters was not expected nor found. Moreover, the elevated superplasticizer dosages delay setting (Fig. 2) and affect 1d strength.

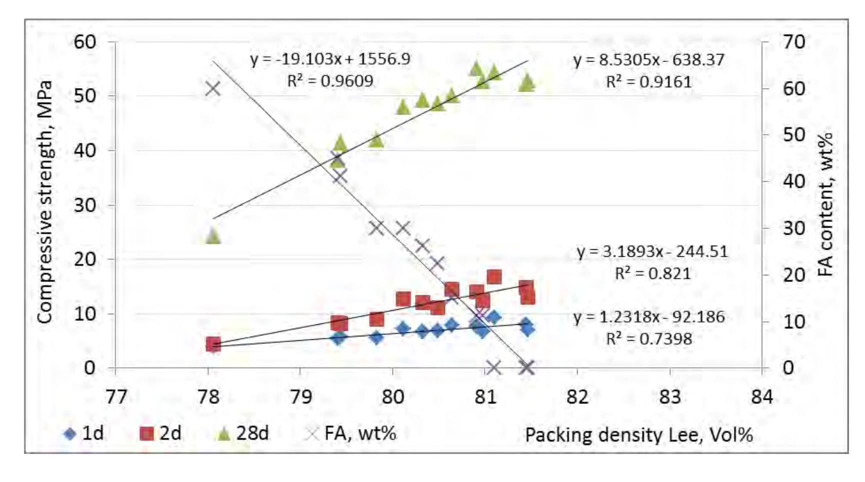


Fig. 7: Dry packing density vs. compressive strength in system OPC - Ggbfs - Ggbfs F - FA.

Interesting is how the dry packing density, calculated or measured, would relate to the one in wet state. Palm [7, 8] has measured dry packing densities with the Geopycnometer (Geopyk) and related it to the wet packing density according to Puntke

[9]. For ggbfs or fly ash composite cements the dry packing density related very well to the wet one. However, in composites with condensed SF the measured dry packing density was significantly lower than the wet one, due to partial disagglomeration of SF in wet state.
In contrast to the study by Palm, the calculated packing density of the present study was based on uncondensed SF to account for partial disagglomeration. Thus, the calculated dry packing densities can only be achieved when working with uncondensed SF. When working with condensed SF, packing density would be reduced, because not all SF would disagglomerate during cement or concrete production. The measurement of packing density by Geopyk was shown to be sensitive to agglomeration effects [6].

5. Conclusions and Outlook

The performance of multiple composite cements in Holcim Cone™ concrete mortars is determined by the intrinsic reactivity of the single cement constituents and by their particle size distribution and surface area, which affect packing density. These factors, coupled with concrete design and admixture influence, define the final performance in fresh and hardened state. The DoE approach allows a very reliable prediction of the concrete performance. Holcim is applying the concept of particle size optimized composite cements in numerous commercial products.
Dry packing density simulations help to understand the effects, which different SCMs of varying fineness have on fresh and hardened concrete properties. The results obtained with the Lee and RASIM methodologies correlate and can be related to wet packing densities – as long as no agglomerated materials are used. The implementation of an agglomeration algorithm into RASIM and of a correction into the Lee method, based on Geopyk measurements, is subject of present research work at TU Clausthal.

References

[1] D.I. Lee (1970): Packing of spheres and its effect on the viscosity of suspensions. *J. Paint Technol.*, 42(550): 579–87, 1970.
[2] W. Übler (2002): Erhöhung der thermischen Leitfähigkeit elektrisch isolierender Polymerwerkstoffe. *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg, 2002.
[3] M. Übler (2010): Verbesserung bruch– und (thermo)mechanischer Eigenschaftskennwerte mikroskalig–gefüllter Epoxidharzverbundwerkstoffe durch Verwendung anorganischer und organischer Nanopartikel. *Dissertation*, Universität Erlangen–Nürnberg, 2010
[4] T. Bohne (2015): Granulometrische Optimierung von Multikompositzementen. IBAUSIL.
[5] S. Raschdorf (2006): Bestimmung der Raumausfüllung von Partikelmischungen - Modelle und Datenstrukturen für die Simulation durch Kugelpackungen. *Dissertation*, TU Clausthal.
[6] S. Mock (2015): Simulation von hoch polydispersen zufällig dichten Partikelpackungen unter Berücksichtigung der Agglomeration im Feinstkornbereich. *Dissertation*, TU Clausthal.
[7] S. Palm: Optimierung der Raumausfüllung und der Komponentenverteilung von Multikompositzementen. Dissertation, TU Clausthal, 2009
[8] Palm, S., Wolter, A. (2011): Strength development of multi-composite cements with optimized void filling/Festigkeitsentwicklung von Multikompositzementen mit optimierter Raumausfüllung, Cement International, No. 1/2011, Vol. 9, 56-64
[9] Punkte, W. (2002): Wasseranspruch von feinen Kornhaufwerken" Beton, Verlag Bau + Technik.

Goisis, M., Capone, C.

Clinker grinding process and cement properties improvements by additives

1. Introduction

Cement is an indispensable material for human life. As glue of concrete, the most widely used man-made material in the world, it permits to contribute to the expectations of society providing the homes and infrastructure needed for a global population expected to rise above 9bnt in 2050, a jump of over 2bnt over four decades. Of course drawbacks are present and two of the most important issues are energy consumption and CO_2 emission during cement production. Additives are effective and competitive to tackle them.

2. Issues in cement production and additives contribution to sustainability

2.1. Clinker grinding and additives

Comminution of solid materials consumes energy to break up solid into smaller pieces. A general grindability law was proposed by Walker in 1937: required energy (dE) for a differential decrease in size (L) is proportional to the size change (dL) and inversely proportional to the size to some power n. Rittinger's postulate, Kick's law and Bond's law are particular cases of the general law in which the exponent n assumes different values, i.e. 2, 1 and 1.5 respectively.

$$dE=-C\,(dL/L^{n})$$ *Walker, 1937* [1] [2]

Grinding is one of the most energy intensive operation in cement production since it consumes about 65-70% of the global electrical energy used in a plant. Raw grinding impacts for almost 25-30% while about 40% refers to cement grinding [3]. Moreover grinding is a highly inefficient operation as shown in Fig.1

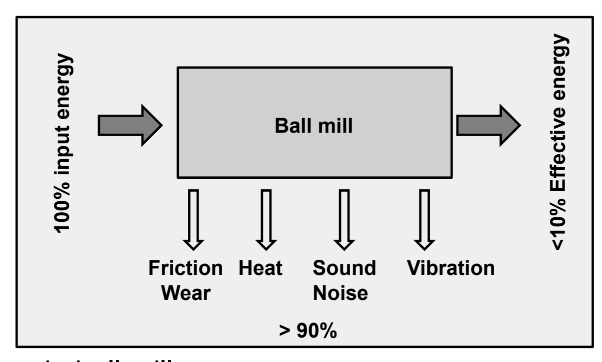


Fig. 1: Energy balance in ball mill

Cement industry is characterized by sizeable energy demand which accounts for about 110 KWh per ton of cement in modern plants. Cement global consumption was about 3.7Gt in 2012 and 4.0Gt in 2013 [4]. As a consequence calculated global electrical energy demand for cement grinding, taking into account a clinker/cement ratio equal 0.75, was of the order of 10^{11} kWh/year.

To reduce energy consumption in clinker grinding, technology has followed three routes:

-optimization of existing grinding technology. Ball mills still account for almost 60% of all mills in cement plants [5]. Energy savings can be achieved by fine tuning of load level, revolution speed, grinding ball grading, linings design, specific material transfer diaphragms and discharge diaphragms with material flow regulation, use of noise sensor with downstream frequency analysis on rotating mill shell to measure filling levels on first and second grinding compartments and conversion to high-efficiency separators. The air classifier of earlier design had an efficiency range of only 60-65% resulting in poor performance penalizing the global grinding system. High efficiency classifier permits to increase the proportion of classified fines. As a result the number of circulations of the mill feed declines and the throughput can rise up to 15% with electrical energy saving up to 8%. HPGR/roller press can be used as component of combi-grinding system in combination with ball mill for primary grinding or as single-stage grinding process for finish grinding. Applications of HPGR in different circuit alternatives have resulted in 10-50% energy saving, depending on the material to be ground, compared to closed circuit ball milling operations. Main disadvantages of this mill are long delivery time for rollers and high cost.

Expert control or fuzzy logic system can also support mill optimization.

-introduction of new technologies. Application of vertical mills for cement grinding (Fig.2) is currently considered as a real technological breakthrough. It is estimated that specific energy consumption related to ball mills accounts to 60-80% for VRM[5] [6]. A lower specific energy consumption and a greater mass flowrate are the main advantages of this system. One of the main critical aspect of VRM is the formation of a stable and consistent grinding bed between the rollers and the table. The bed must be able to sustain the pressure without the material being squeezed away from the pressure zone. While stable grinding bed is easily obtained in raw material grinding, cement grinding offers more difficulties because of higher fineness, more sensitivity to variations of mill feed quality as well mill feed rate, and much more stringent requirement for particle size distribution of the finished product.

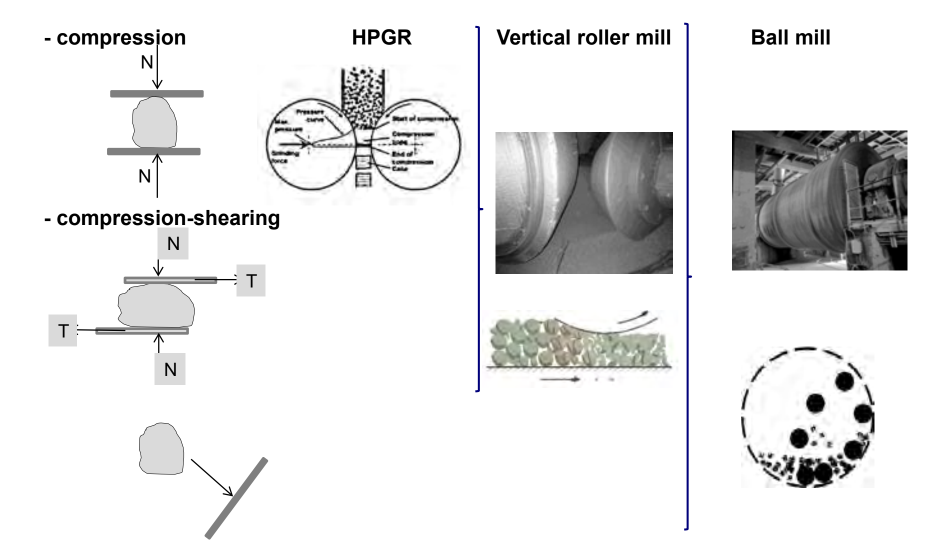


Fig.2: Grinding fundamental forces and relevant technologies

-<u>use of additives</u>. Grinding aids are powerful product able to prevent agglomeration of particles during the milling process therefore reducing energy consumption and/or increasing throughput and/or raising cement fineness. State-of the art chemicals for grinding aids belong to polyol and amines families. Effect of some of them on Portland clinker has been recently investigated by the authors using Zeisel equipment [7], Fig.3 and .4.

Chemical analysis	Clk (%)	XRD analysis	Clk (%)	XRF analysis	Clk (%)
LOI	0.91	C_3S-M3	70	SiO_2	20.50
Cl^-	0.018	Beta-C_2S	6.5	Al_2O_3	5.30
CaO $_{free}$	1.78	C_3A-cubic	6.0	Fe_2O_3	0.13
Cr(VI) (Na_2SO_4)	10.08	C_3A-ortorhombic	5.8	CaO	65.74
		C_4AF	7.4	MgO	2.28
		Periclase MgO	2.0	SO_3	0.05
		Free CaO	1.4	Na_2O	0.38
		Aftitalite-$K_3Na(SO_4)_2$	0.7	K_2O	0.04
		Arcanite-K_2SO_4	0.2	SrO	0.09
				Mn_2O_3	0.07
				P_2O_5	0.36
				TiO_2	0.25

Fig.3: Chemical and mineralogical analysis of the tested clinker

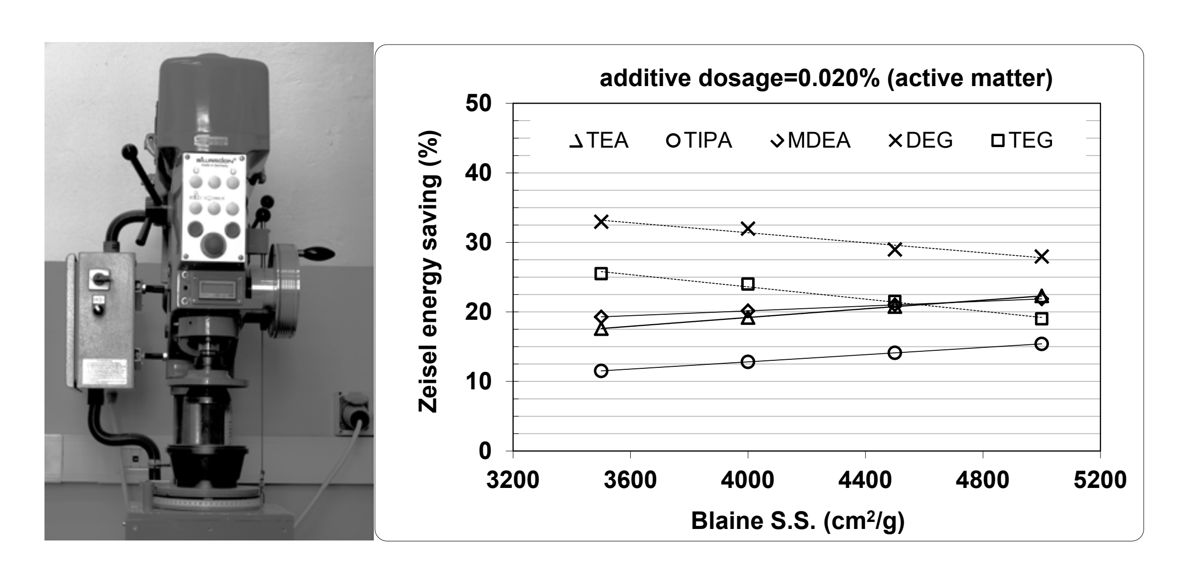


Fig.4: Zeisel equipment (left) and energy saving by selected chemicals (right)

With grinding aids also susceptibility of cement to pack set phenomenon is decreased and improved flow characteristics during transport, silo storage and loading-unloading operations are reached.

2.2. Carbon emission and additives

The amount of CO_2 emitted by the cement industry accounts for at least 5-7% of global anthropogenic emissions. The quantity emitted per site, approximately 1.3 Mta CO_2 for a 40000 tpd plant, is a remarkable amount. Different technologies are currently under focus to reduce the emission and carbon capture and storage (CCS) is particularly appropriate to the goal. Main investigated technologies are post-combustion and oxyfuel CCS ones, biological carbon capture and biomass production. Anyway all of them are far from being applicable to industrial clinker burning. Currently the most effective approach is based on partial substitution of clinker by blending it with a range of alternative products. Indeed clinker production involves large emissions, approximately 0.9t CO_2/t of clinker. The worldwide average clinker-to-cement ratio progressively has been reduced from 0.83 in 1990 to 0.75 in 2012. As a drawback, the use of supplementary cementitious materials generally lowers cement reactivity which has to be compensated by finer grinding at the price of increasing grinding energy consumption and particle agglomeration. An alternative more convenient solution is the use of strength enhancers. Amines, and especially alkanolamines, are today the most widely used organic agents as accelerator of cement hydration and strength enhancers.(Fig.5).

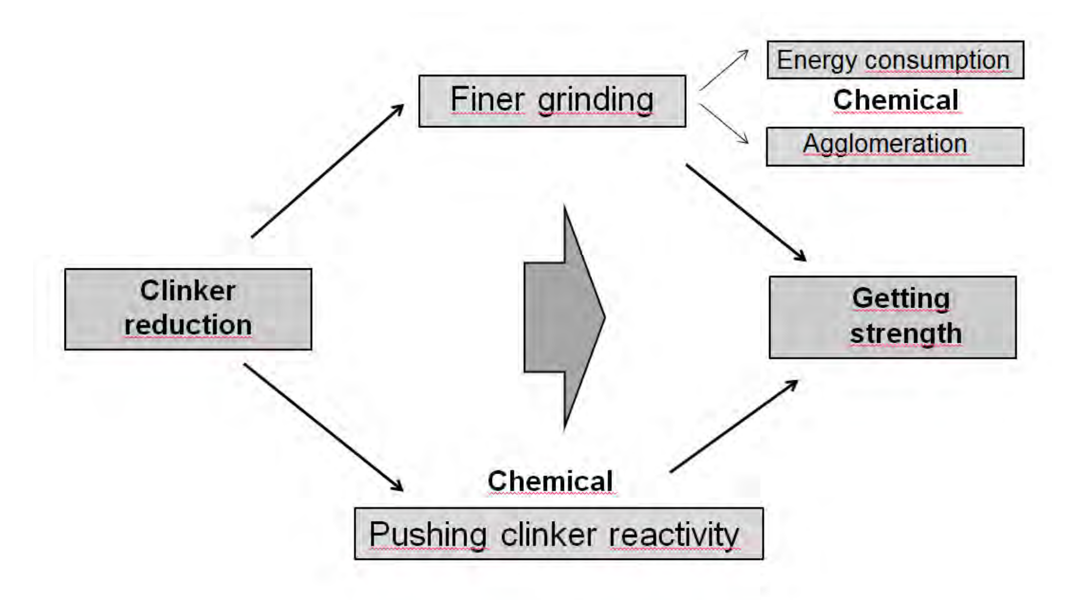
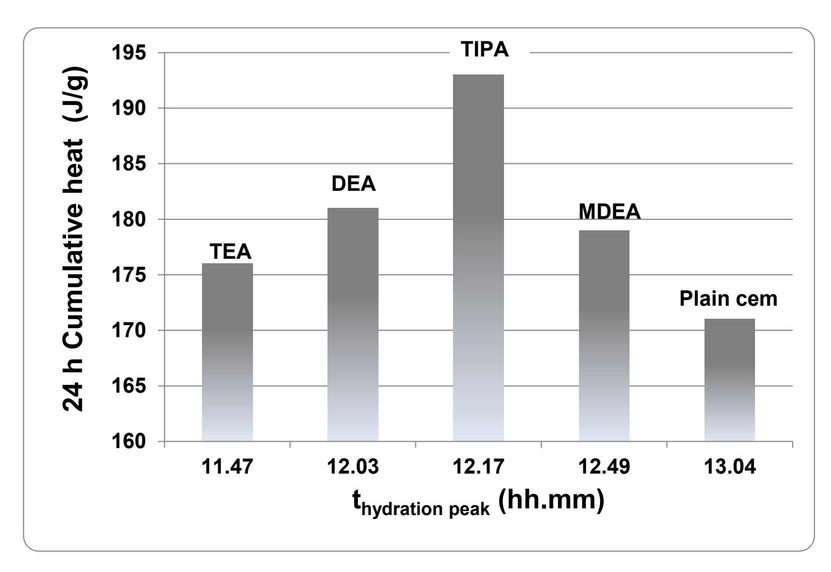


Fig.5: Possible solutions to push clinker reactivity and additives contribution

A comparison among the effect of different alkanolamines on Portland cement hydration and strength development is shown in Fig.6 (analysis of clinker in Fig.3).



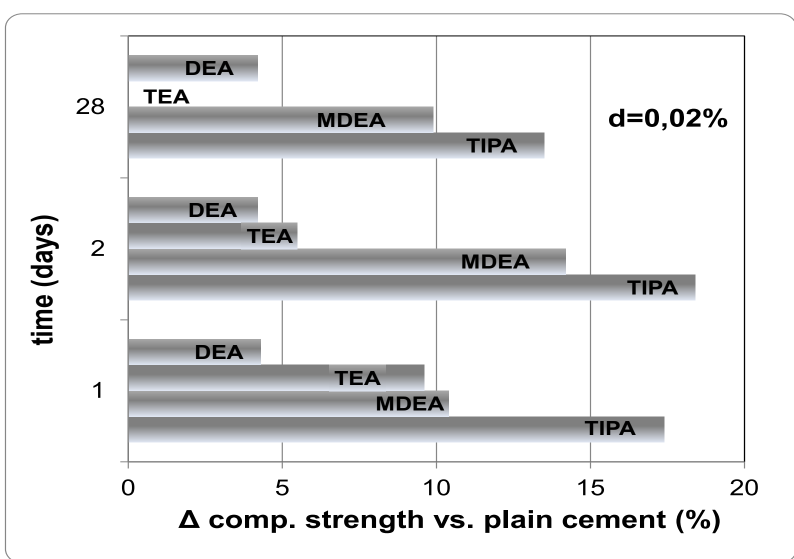


Fig.6: Effect of different cement additives on hydration and strength results

3. Conclusions

Sustainability of cement production is increased by reducing grinding energy and limiting CO_2 emission. Cement additives permit to reach both the targets. Grinding aids reduce particle re-agglomeration during and after the milling process so improving the yield. Strength enhancers push clinker reactivity, improving the use of SCM in blended cements. Alkanolamines are the preferred type for this application.

References

[1] Jankovic A., Dundart H., Metha R., The Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 110, 2010

[2] Zhang J., Particle technology – Study notes, CPE 124

[3] Jankovic A., Valery W., Cement Grinding Optimization, http://www.metsoendress.com/miningandconstruction/mct_service.nsf/WebWID/WTB- 120106-22576-5B063/$File/041.pdf

[4] http://www.statista.com/statistics/219343/cement-production-worldwide/

[5] CSI/ECRA, Development of the State of Art-Techniques in Cement Manufacturing: trying to look ahead, Technology paper, Technology paper No15-No17-No18-No19-No20, 2009

[6] Jorgensen S.W, Cement grinding - a comparison between vertical roller mill and a ball mill, Cement International, 2/2005, vol.3

[7] Goisis M., Capone C., Zonca G., Capelli A, Study of grinding aids for clinker by Zeisel mill, Proceedings of the XIII International Conference on the Chemistry of Cement, Madrid, 2011

Authors

Dr.Ing. Marco Goisis, m.goisis@itcgr.net
Italcementi, Italcementi Group, Innovation Department
Via Stezzano 87
24126 Bergamo (Italy)

Dr.Ing. Claudia Capone, c.capone@itcgr.net
Italcementi, Italcementi Group, Laboratorio di Brindisi
S.S 7 per Mesagne, km 7+300
72100 Brindisi (Italy)

S.V. Sychugov, Y.V. Tokarev, T.A. Plekhanova, O.Y. Michailova, D.R. Gaynetdinova, S.A. Senkov

Binders based on natural anhydrite and modified by finely-dispersed wastes

Abstract
In the present paper the experimental research dedicated to derivation of anhydrite binders with upgraded physical and mechanical properties. The mechanism of the influence of technogenic fine-dispersed additives to the structure and properties of anhydrite matrix is discovered. The anhydrite compositions were selected and the rational spheres for its application in the building industry were offered.

Introduction
The creation of materials and products meant for building industry appointment with upgrading physical-mechanical characteristics is possible due to the application of composite binding components. The properties of binding components can be expected by means of regulation of chemical composition and physical properties of the modifiers [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7]. One of the directions of material structure control which possesses the highest priority is the introduction of modifying additives with high specific surface [8, 9, 10, 11]. Different additives which regulate the binder properties can be applied for creation of composite anhydrite binders (CAB). The fine-dispersed additives of technogenic origin are the most promising. In this case the galvanic production [12, 13, 14] and petrochemical factories [9, 15, 11] are objects of specific attention because they are dangerous sources of pollution of the environment. These factories produce the fine-graduate solid waste such as galvanic sludges and worked-out powdery catalysts. Being in a disintegrated state these powders have the advantages if being compared with natural raw materials, because they exclude the grinding operation [16]. The application of finely-dispersed powders in a CAB as the modifying additives will allow to rise the physical and mechanical properties of anhydrite binders and will extend the spheres of its application in the building industry.

Experimental methods
a. Materials
In the experiment the anhydrite from Ergachevskoe field (Perm district) was used. The rock was milled until the specific surface reached the value of 380 m^2/kg. The boosting of hydrating and hardening processes of the anhydrite binder was achieved due to the introduction of sulfurous salts of sodium: bisulfate and bisulfite. The following compounds were investigated as modifying additives:

1. The galvanic sludge (GS) from the factory “Open Joint Stock Company “Aksion-Holding”. This sludge is the waste originated from plating coatings and surface treatment. The sludge is the product of acids flow (H_2SO_4, H_2SO_3, HCl, HF, HNO_3) neutralization with the help of alkali liquor (NaOH, Na_2CO_3) used in galvanic production.
2. The galvanic sludge from the factory “Open Joint Stock Company Mining and Metallurgical Company “Norilsk Nickel” (Norilsk city) named carphosiderite (CS). This sludge is the waste of nickel powders production. Its production involves the powder derivation from water solution of nickel salts with a help of electrolytic method with following drying and thermal treatment in reducing environment.
3.

b. Preparation of specimens

To determine the chemical structure the powders were pre-dried at the temperature of 100°C and examined with the help of X-rays structural method and also scanning electron microscopy.

The X-rays phase research were performed on X-rays difractometer “DRON-3” with cooper anticathode ($Cu_{k\alpha}$, λ = 0.154178 nm). The decoding of the data was made according to the techniques explained in [17, 18].

The study of powders microstructure was carried out with the help of scanning electron microscopes JEOL SEM JSTM 330A, JEOL JSM – 7600F and Phenom G2.

The average diameter of particles and their specific surface were defined by Blain method with the help of PSH-9 and laser analyzer of particles’ size LA-950. The physical-chemical characteristics of powders are shown in the Table 1.

The losses of ignition of powders were determined on proof samples with 50±0.1 g mass, with allowable difference of the two following measurements equals 0.02 g.

For preparing mortar mixes water which is relevant to State Standard 23732-79 [19] was used. The pH-value of the water extract of prepared solutions all examinations were made with the help of the device “pH 150 MI”.

Table 1. Physical-chemical characteristics of technogenic powders

Material	**GS**	**CS**
Density, g/cm³	3.57	3.00
Ph-water’s extraction	11.00…11.04	4.38…4.40
Specific surface, m/kg²	500…505	950…1000
Losses occurred during burning, %	–	22…25

For the pursuance of the research the test beams 40×40×160 were fabricated. The samples were kept in air-dry environment and tested on the 7th and the 28th days. As the parameters under study the following indexes were chosen in anhydrite compositions: flowability and water requirement, compressive strength and breaking strength, average density and water resistance, water absorptions and water retention and also mortar mixes setting time.

Discussing the result

The physical-chemical properties of powders under research such as carphosiderite, galvanic sludge were determined for effective application of technogenic wastes.

Mineralogical composition of carphosiderite (see Fig. 1(b)) demonstrated the occurrence of a crystalline sulphurous ferrous oxide $H_3O{\cdot}Fe_3(SO_4)_2{\cdot}(OH)_6$ (d_α = 4.771; 3.992; 2.460; 1.577 Å).

Mineralogical analysis of galvanic sludge educed the significant content of goethite α-FeO[OH], hematite α-Fe_2O_3, calcite $CaCO_3$. There are small amount silicon oxide (α-SiO_2), nickel oxide (NiO), zinc oxide (ZnO) and cooper oxide (CuO) which are classified as an impurities.

The analysis of chemical content and properties of galvanic sludge educed its low modifying ability in relation to the binder component.

That is why the baking of additive was applied at optimal technological mode (temperature and curing period).

The necessity of GS baking treatment is explained by following reasons: destruction of organic agents, decarbonisation of calcite with formation of calcium dioxide or calcium ferrites with different basically index as a result of interaction with iron oxide.

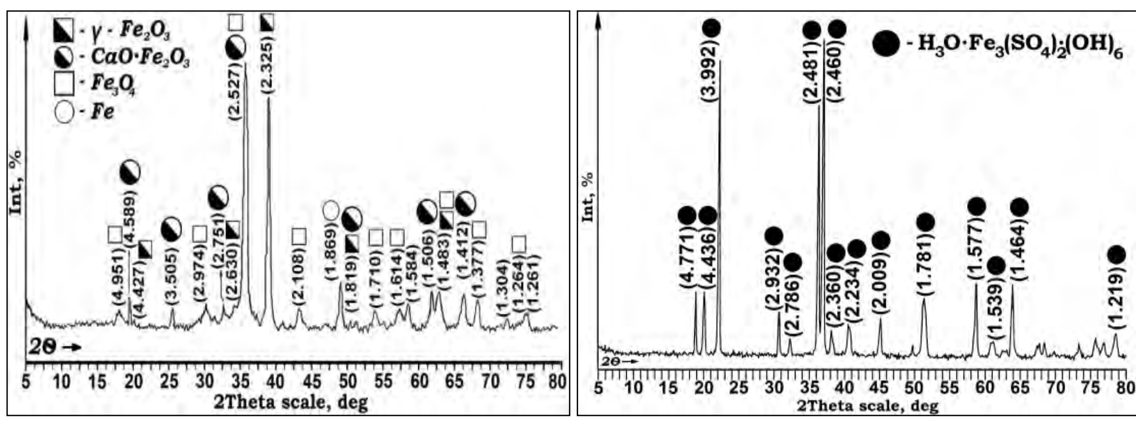


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of additives: a – GS; b – CS

The best modifying ability was shown by the galvanic sludge baked at the temperature 800 C for 1 hour [13]. The losses occurred during baking equaled 22…25%. The chemical content determined with help of X-ray phase analysis educed the occurrence of crystalline phases of calcium ferrite $CaO{\cdot}Fe_2O_3$ (d_α = 4.589; 3.505; 1.506; 1.412 Å), maghemite γ-Fe_2O_3 (d_α = 4.427; 2.325; 1.819 Å) and magnetite Fe_3O_4 (d_α = 4.951; 2.974; 1.483 Å), which was formed as a result of hematite (α–Fe_2O_3) baking process in reducing environment. This reducing environment (CO_2) occurred due to decarburization of calcite [20]. The data on chemical contents of technogenic additives are presented in Table 2 and on the Fig. 1(a–c). The data of Ph-water's extraction of the prepared solution with added baked GS shown the condition of alkaline environment (Table 1). The alkaline environment occurs as a result of $CaO{\cdot}Fe_2O_3$ hydration.

Table 2. Chemical content of modifiers

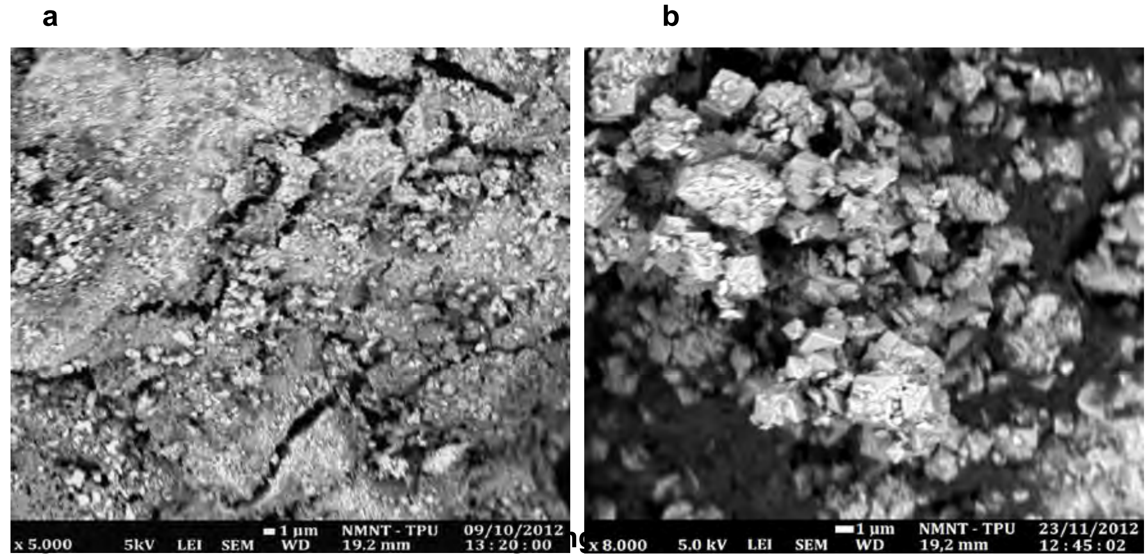
Type of additives	**Oxide's content, in (%)**										
	SiO_2	CaO	CO_2	ZnO	Cr_2O_3	Fe_2O_3	CuO	NiO	H_2O	Al_2O_3	SO_3
GS	2.85	23.17	18.19	3.07	–	44.92	2.20	1.84	1.28	2.48	–
CS	–	–	–	–	–	49.83	–	–	16.87	–	33.3

The application of powder GS to binding system "binder – sulphate activator" could be efficient as an intensifier of hydration process meant for insoluble anhydrite based on combined mechanism, which includes alkali component and sulphate additive [21].

The analysis of powder particle specific surface was carried out with help of Blain method. It allows to classify the powders as highly dispersed additives [22]. The granulometric analysis of powders under research provided with laser particle analyzer confirms the its high dispersability (Table 2). At the same time the analysis of microstructure allows to speak about the presence of smaller particles with high defective form (Fig. 2(a–c)). The difference of the experiment data can be explained by agglomeration of highly dispersed additives as a result of its high physical-chemical activity. It is well known [23] that the form and character of particle surface make its influence on not only sizes of permolecular growths but also on mechanical link between a binder component with dispersed additive. That is why the mechanical

adhesion and number of contacts will increase as a result of interaction between binding component with dispersed additive.

a **b**



– GS fired at 800 °C (x 5.000); b – CS (x 8.000)

For preparation of mortar mixes the sulfurous salts of sodium were preliminary mixed with water after the super plasticizer C-3 was added at rate of 0.3…0.5% to binding mass together with the modifying additives. For anhydrite binders modified by GS sodium bisulfate ($NaHSO_4 \times H_2O$) was used as an activator. Its content equaled 0.75% to binding mass. For anhydrite binders modified by CS sodium bisulfite ($NaHSO_3$) was applied as an activator. The content of activator equaled 0.7% to binding mass. The modifying additives such as GS, CS were added to binder at the rates of 0…5% to binding mass correspondingly. The ground anhydrite was added by modify suspensions.

Table 3. Physical-mechanical properties of anhydrite compositions

#	Con. %	Durability breaking strength/ flexural strength [MPa]		Density ρ [kg/m³]	Softening Factor, K_{sf}	Water absorption n_w [%]
		7[th]	28[th]			
Galvanic sludge						
C1	**–**	**2.17/0.31**	**5,95/0,62**	**1950**	**–**	**22.10**
1	0.3	4.07/0.48	12.38/1.40	1875	0.67	8.33
2	0.5	5.80/0.65	10.71/1.23	1974	0.56	7.09
3	2	5.87/0.49	4.63/0.38	1876	0.77	4.67
4	5	4.34/0.30	5.65/0.41	1858	0.67	7.39
Carphosiderite						
C2	**–**	**2.87/0.48**	**6.30/0.61**	**1810**	**–**	**18.20**
9	0.5	7.73/0.80	16.50/1.79	1802	–	11.54
10	1	10.72/1.25	23.40/2.22	1864	–	5.05
11	2	8.20/1,12	19.50/1.71	1860	–	11.43
12	5	8.83/1.74	12.70/1.41	1684	–	7.64

When the homogeneity was achieved the mortar mixes were casted in forms and compacted. The water-solid ratio was understood as a rate of 0.21…0.31 in

accordance with necessary technological characteristics (Table 4) of the mortar mixes (cohesion, flowability).

The sample tests were carried out in accordance with [19, 24], as a result the indexes of breaking strength flexural strength aged 7[th] and 28[th] days were taken, it are presented on the Table 3.

The optimal concentration for GS presented 0.3...0.5% to binding mass. Optimal concentrations for CS were 1% to binding mass.

The monotonous rising of durability in the process of addition of low concentrations of modifiers (till optimal concentration) to anhydrite binder was established. The excess of concentration of modifiers leads to decreasing of durability of anhydrite compositions.The essence of processes is explaining by formation of structural film around dispersed additives. It provides the formation of increasing imporosity and strength properties to anhydrite matrix. The decreasing of strength properties of anhydrite compositions which observing at higher contention in binder is explaining of binding deficit for forming the structural films around to addition of dispersed additives (Table 3).

Table 4. Technological properties of anhydrite compositions

#	Con. %	*w/s* ratio	Fluidity Mortar Mix [mm]	Setting time of mortar mixes [min]		*w/a* [%]	*pH*
				initial	final		
Galvanic sludge							
C1	**–**	**26**	**170**	**252**	**410**	**82.6**	**5.55**
1	0.3	21	161	195	288	89.8	6.87
2	0.5	23	167	273	405	94.4	7.66
3	2	23	163	234	354	92.5	7.87
4	5	26	161	185	311	90.8	8.92
Carphosiderite							
C2	**–**	**26**	**170**	**210**	**458**	**84.6**	**5.38**
9	0.5	25	152	155	170	97.4	6.98
10	1	24	150	115	245	96.6	6.38
11	2	24.4	165	240	365	97.3	6.18
12	5	26	175	110	204	77.0	5.14

The addition of CS in anhydrite compositions conduces not only the strength properties, it also reduces the setting time of mortar mixes. Regarding with pH-values of mortar mixes (Table 3) the addition of CS is conducting the acid media formation pH = 5.14…6.98. In accordance with [25], the acid media is auspiciously influences on anhydrite to gypsum. The CS additive compacts the surface of solidified samples. It decreases the possibility of bloom's formation with using sodium bisulphate.

Anhydrite compositions, modified by fired GS are possessing riser strength properties and water resistance in comparison with control sample. It is connected with hydration process of calcium ferrites. The durability of gypsum stone is rising with the passing of time. Evidently, the occurrence of iron oxide γ-Fe_2O_3 promotes to surface hardening of samples.

The analyses of physic-technical properties compositions shown that additions allow to modify the morphology of hydrated phases in the direction of dispersed crystallohydrates with following rising of the strength properties. The random and loose structure of samples is creating without addition of modifiers. This structure consists of large gypsum crystals with singular contacts of coalescence. It brings to large pores formation and decreases the durability of compositions.

The addition of modifiers such as fired GC and CS is making the formation of regularize fine-crystalline structure with more compact packing o crystals. It creates the growing number of contacts between crystalline structures and makes the density of matrix.

The amorphous growths increasing the square of contacts as between crystals and such as account of filling the pores between crystals were found. It brings to increasing of strength properties (Fig. 3(b–d)).

Thus, in view of the results of physic-chemical methods of composition and properties of powders, the efficiency of applying fine dispersed modifying additives such as fired GS and CS in anhydrite compositions was confirmed.

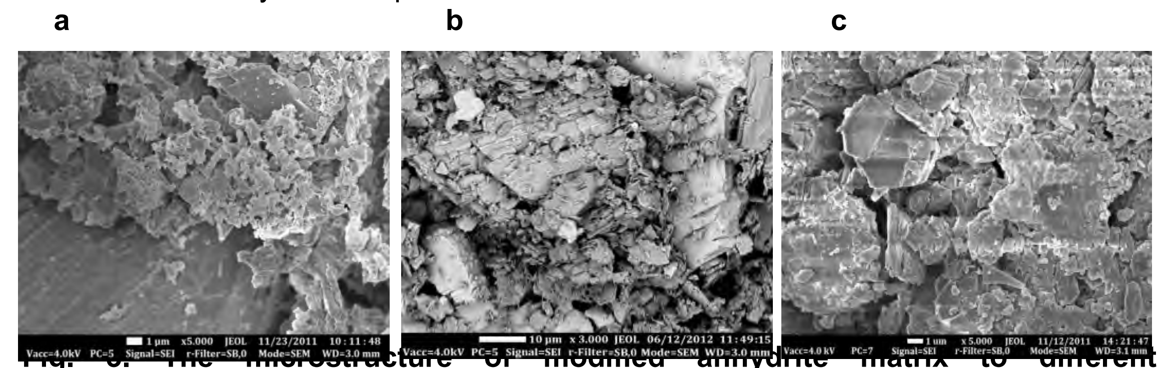


Fig. 3. The microstructure of modified anhydrite matrix to different amplifications: a – without additive (x 5.000); b – with addition of GS fired at the temperature to 800 °C (x 5.000); d – with addition CS (x 3.000)

Conclusions

The analyses of physical-technical properties of modified anhydrite binders is testifying of increasing durability on 7th and 28th days and decreasing water absorption to optimum content of additives. The technological properties of mortar mixes are rising. The setting times (initial and final) are reducing, the demanding fluidity and coherence are continuing and also increasing the water absorption ability of mortar mixes.

The increasing of durability was established at samples with addition of fired at the temperature 800 °C GS on 49...51% in comparison with control samples. The water absorption is increasing on 6.2...11.7%. The water resistance estimating to softening factor (K_{sf} = 0.56…0.67) allows to relate it to binders with rising water resistance. The application of CS boosts the durability more than in 2.5 time and water absorption ability on 17...18%.

Anhydrite binder modified CS relate to not water resistance (K_{fs}<0.45). The middle density of materials composes 1680...1980 kg/m³. This property depends from type and concentration of additive, in such away, the concretes on the base of anhydrite binders relate to facial class. Depending on requirements the composing anhydrite binders may applied in compositions for preparing the foundations under floors (M100…M200) with following trimming of parquet, linoleum, mosaic.

References

/1/ Altykis, M. G., *et al*., 1998. The influence of addition carbonates fillers on the properties of anhydrite binders, *Journal of* News of Universities, Building 2, pp. 51-53.

/2/ Egorova, A. D., *et al.,* 2009. “Light aggregate concretes on the base of compound gypsum binders with applying zeolites and fused rocks”, Proc. of the International week of building materials in MGSU – Modern building materials (MGSU-2009), 2009, Moscow, Russia, pp. 69-72.

/3/ Fedochuk, Yu. M., 2003. Technogenic anhydrite, its properties, application. Tomsk, TGU. 108 p.
/4/ Gabadze, T. G., Suladze, I. Sh., 1988. Properties of anhydrite binders based on phosphor-gypsum with activator, Journal of Constructional Materials 4.
/5/ Koren'kova, S. F., Mironova, A. S., 2008. Nanotechnological material for the structural facade roofs, Journal of Constructional Materials, Equipment, Technologies of the XXI century 10, pp. 60-61.
/6/ Khaliullin, M. I., *et al*., 2000. Composite anhydrite binder with increaser water resistance, Journal of Constructional Materials 12, pp. 34-35.
/7/ Khaliullin, M. I., *et al*., 2003. The influence of plasticizing additives on properties of dry building mixtures based on anhydrite binder, Journal of Building Materials and Technologies 1, pp. 54-57/
/8/ Dolgorev, A. V., 1990. Recycled resources during the production constructional materials, Physical-chemical analysis, Reference aid, Moscow: Stroyizdat. 456 p.
/9/ Jung-Hsiu, Wu, *et al*., 2003. The effect of waste oil-cracking catalyst on the compressive strength of cement pastes and mortars, Journal of Cement and Concrete Research 33(2), pp. 245–253.
/10/ Tokarev, Yu. V., Yakovlev, G. I., 2010. The influence of alumina disperse additives on the properties and structure of the anhydrite binder, Journal of News of KSUAE 1(13), pp. 357-362.
/11/ Yakovlev, G. I., 2004. Structural organization of interface layers during the production of crystalline hydrate composite materials: Dissertation abstract for Dr. tech. sc., Perm State Technical University, Perm, p. 35.
/12/ Naumov, V. I., *et al.,* 2009. Utilization of Sludge in Plating Industry, Journal of Electroplating & Surface Treatment 17(3), pp. 41-47.
/13/ Sychugov, S. V., *et al*., 2012. Improving the water-resistance of binding agent based on natural anhydrite, Journal of Intellectual Systems in Production 17(2), pp. 168-172.
/14/ Yakovlev, G. I., *et al*., 2005. "Utilization of the waste of "Norilsk Nickel" by using it for filling mixture production", Proc. of The 6th International conference "Environmental Engineering", selected papers (VGTU-2005), 25-26 May, 2005, Vilnius, Lithuania, pp. 98-102.
/15/ Pacewska, B., *et al*., 2002. Effect of waste aluminosilicate material on cement hydration and properties of cement mortars, Journal of Cement and Concrete Research 32(11), pp. 1823–1830.
/16/ Gerasimova, L. G., Maslova, M. V., 2011. Utilization of the industrial wastes into pigment fillers, Journal of International Analytical Review CEMENT, CONCRETE, DRY MIXTURES 2(19), pp. 106-112.
/17/ Hahn, Th., 2005. International tables for crystallography. Vol. A. Space-group symmetry. – 5th rev. ed. Springer. 911 p.
/18 / Powder Diffraction File, Inorganic, JCPDS International Centre for Diffraction Data, U.S.A., 1977. 1084 p.
/19/ State standard 23789-90 Gypsum binders. General specifications [cited 27 December 2014]. Available from Internet: http://gostexpert.ru/
/20/ Patent (DE) EP 2007/054056 (25.04.2007) Krauze Ehberkhard (DE), Rem Valentin (DE) Method of Producing Magnetite No 2433956. 2007. Bull. No 13.
/21/ Fischer, H.-B., Vtorov, B., 2000. "The influence of activators consolidation on properties of natural anhydrite", Proc. of the II International conference on chemistry and technology of cement (D. Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia-2000), 4-8 December 2000, Moscow, Russia 2, pp. 53-61.

/22/ Rakhimov, R. Z., Rakhimova, N. R., 2010. “Classification of the artificial building composite materials fillers”, Proc. of the International Scientific Conference “Achievements and Problems of Material Science and Modernization of Building Industry” (KSUAE-2010), 14-17 April, 2010, Kazan, Russia, pp. 48-52.
/23/ Batrakov, V. G., 1998. Modified concretes. Moscow, ACB, 701 p.
/24/ State standard 31376-2008 Dry building mixtures based on gypsum binder. Test methods [cited 17 December 2012]. Available from Internet: http://gostexpert.ru/
/25/ Klimenko, V. G., 2012. “The theoretical frameworks of composite engineering of anhydrite activators”, Proc. of the VI International scientific and practical conference “The Increasing of efficiency production and application of gypsum materials and makes”, 5-7 September. 2012, Perm, Russia, pp. 41-47.

***

S. V. Sychugov, Associate Professor, Doctor of technical sciences, “Constructions and Building Machines”, Faculty of Civil Engineering, Kalashnikov Izhevsk State Technical University.

T. A. Plechanova, Associate Professor, Doctor of technical sciences, the department of “Department of Geo-Engineering and Building Materials”, Faculty of Civil Engineering, Kalashnikov Izhevsk State Technical University.

D. R. Gajnetdinova, Student, the department of “Department of Geo-Engineering and Building Materials”, Faculty of Civil Engineering, Kalashnikov Izhevsk State Technical University.

Y. V. Tokarev, Associate Professor, Doctor of technical sciences, “Department of Geo-Engineering and Building Materials”, Faculty of Civil Engineering, Kalashnikov Izhevsk State Technical University.

S. A. Senkov, Associate Professor, Doctor of technical sciences, “Department Of Constructions Engineering and Materials Science”, Faculty of Civil Engineering, Perm National Research Polytechnical University.

O. Y. Michailova, Dipl.-Ing. Associate Professor, “Department of Geo-Engineering and Building Materials”, Faculty of Civil Engineering, Kalashnikov Izhevsk State Technical University.

Fang, J.-C., Fu, Q.-L., Lei, X.-Y., Wang, J.-F.,

Ein neuartiger Schnellreparaturmoertel: Eigenschaften und Anwendungsbeispiele aus der Praxis

1. Einleitung

Ein fuer die sog. schnelle Reparaturarbeit entwickelter Schnellzement ist seit langer Zeit schon bekannt, die entsprechenden technischen Eigenschaften werden durch die modernen Entwickelung der Bauchemie sehr stark beieinflusst und weitgehend verbessert.

In der folgenden Arbeit wurden die technischen Eigenschaften bzw. die Anwendungsbeispiele eines neuen entwickelten Schnellzementes berichtet.

2. Technische Eigenschaften des Schnellreparaturmoertels

Die handelsueblichen Schnellreparaturmoertel beruhen oft auf dem beschleunigten Portlandzemente, die durch Zugabe von chemischen Beschleuniger, Calziumaluminatzement usw. optimiert sind. Im Vergleich zu herkoemmlich beschleunigten Portlandzement wurden der neuartige Schnellreparaturmoertel mit Calziumaluminatsulphonatzement modifiziert. Solcher Schnellreparaturmoertel reagiert sehr schnell mit Wasser，die Verarbeitungszeit betraegt nur 10-15 min. und kann eine Druckfestigkeit nach 1 Stunde bis zu 50,0 MPa erzielen [1].

In dieser Arbeit wurden die technischen Informationen bzw. Anwendungsbeispiele ueber zwei verschiedenen Schnellreparaturmoertel Superfest SF2 und Hochfest HF2 berichtet. Im Vergleich zu Schnellreparaturmoertel HF2 besitzt SF2 nicht nur eine erhoehere Fruehfestigkeit nach 1 Stunde, sondern auch eine gute Festigkeit nach 28 Tage..

2.1 Erhaertungsmechanismus der neuartigen Schnellreparaturmoerteln

Der neuartige Schnellreparaturmoertel ist durch einem Calziumaluminatsulphonatzement modifiziert, nach dem Kontakt mit Anmachwasser bildet der Schnellzement sofort eine grosse Menge Ettringite und Aluminathydroxyd-Gel, die folgenden chemischen Reaktionformen sind die entsprechenden

Hydratationsablaeufe des Schnellzementes:

1). $C_4A_3s + CaSO_4{\cdot}2H_2O + 16H_2O \rightarrow C_3A{\cdot}CaSO_4{\cdot}12H_2O + 2Al_2O_3{\cdot}3H_2O$

2). $C_4A_3s + 2CaSO_4{\cdot}2H_2O + 34H_2O \rightarrow C_3A{\cdot}CaSO_4{\cdot}32H_2O + 2Al_2O_3{\cdot}3H_2O$

2.1 Festigkeitsentwicklung der neuartigen Schnellreparaturmoerteln

Die Festigkeitsentwicklung der verschiedenen handelsueblichen Reparaturmoertel, was mit den unterschiedlichen Schnellzemente hergestellten sind, ist in Abb. 1 dargestellt:

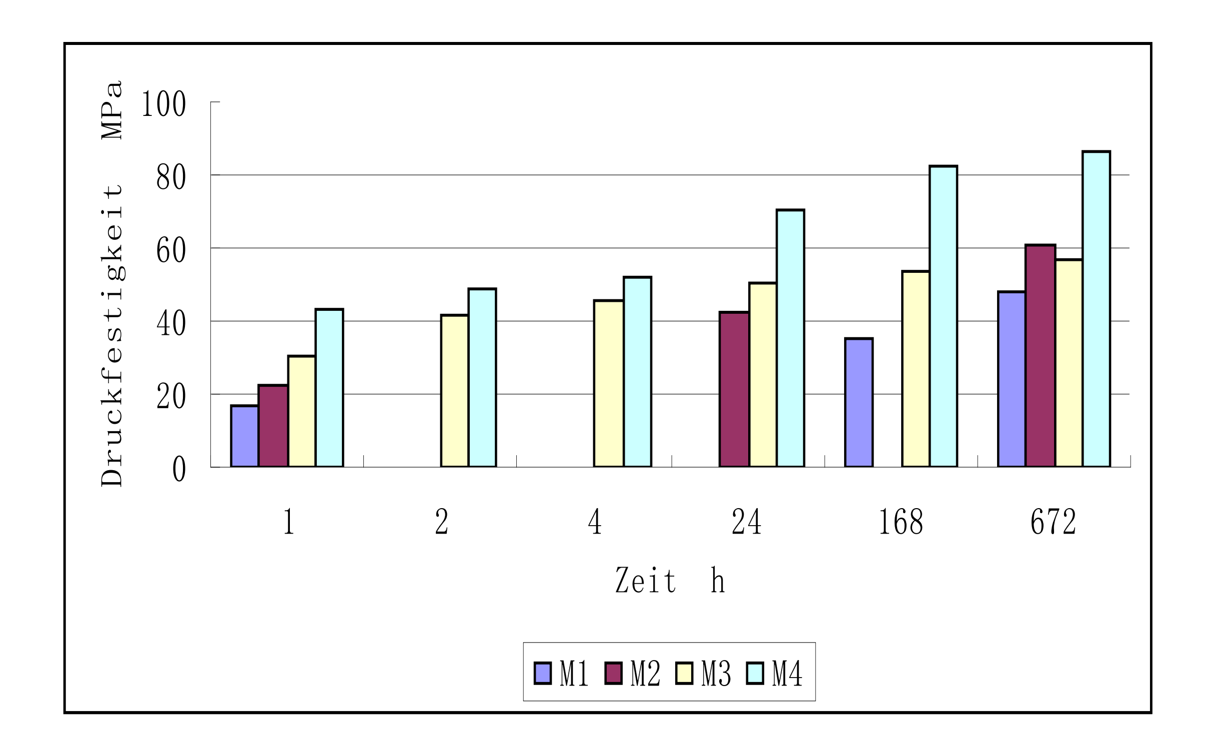


Abb.1: Die Festigkeitsentwicklung der verschiedenen handelsueblichen Schnellreparaturmoertel

M1 und M2: Handelsueblichen Schnellreparaturmoertel
M3: Reparaturmoertel auf Basis von Schnellreparaturmoertel HF2
M4: Reparaturmoertel auf Basis von Schnellreparaturmoertel SF2

Aus dem Bild 1 ist zu ersehen, dass die Druckfestigkeiten von Schnellreparaturmoerteln nach 1 Stunde zwischen ca. 20,0 bis 40,0 MPa liegen. Nach 28 Tage zwischen ca. 50,0 bis 80,0 MPa. Im Vergleich zu Schnellreparaturmoerteln M1, M2 und M3 zeigt der mit neuartigem Schnellzement modifizierte Schnellreparaturmoertel M4 eine hoechstene Druckfestigkeit, 43,0 MPa nach 1 Stunde und 86,3 MPa nach 28 Tage.

Wenn die beschaedische Bodenflaeche bisschen zu gross und insbesondere die zu sanierende Schichtstaerke grosser als 10 cm ist, dann soll der Schnellreparaturmoertel vor Ort mit extra Grobzuschlaege gemischt werden. Die neuen entwickelten Schnellreparaturmoertel M3 und M4 koennen weiter in der Baustelle mit Grobzuschlaege abgemagert werden. Die Festigkeiten des abgemagerten Schnellreparaturmoertel sind in Abb. 2 und 3 dargestellt.

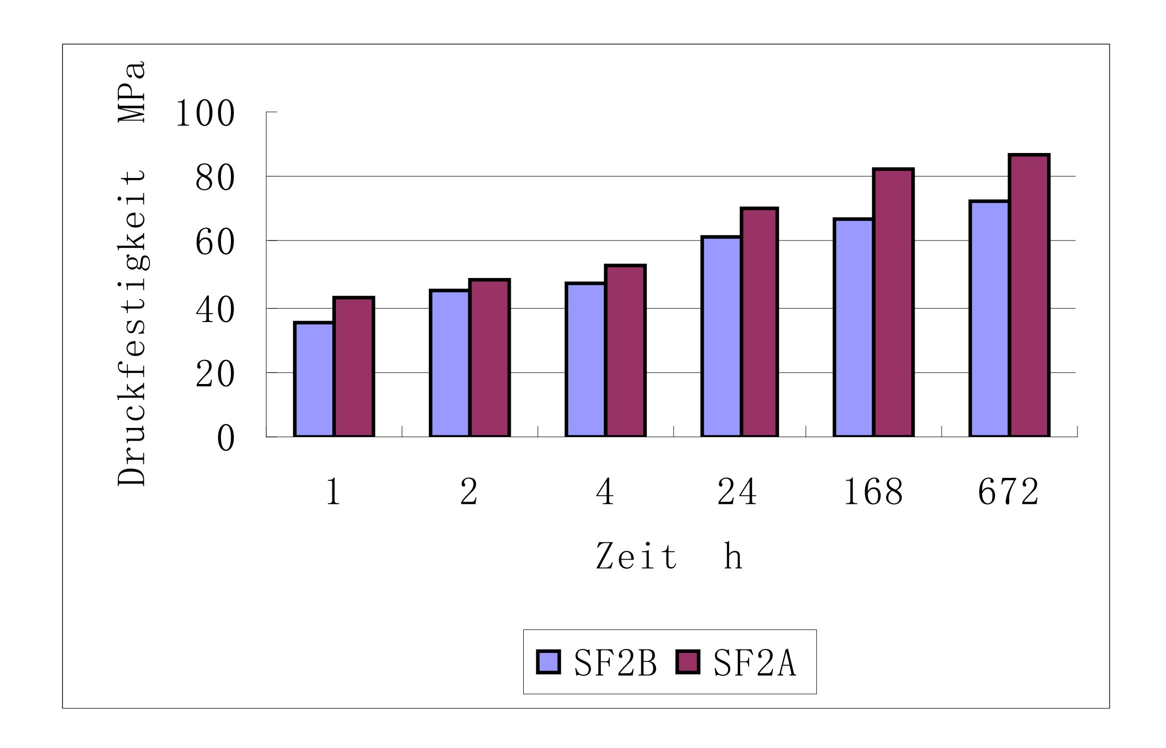


Abb. 2: Die Festigkeiten des abgemagerten Schnellreparaturmoertel M4

SF2A = Schnellreparaturmoertel M4
SF2B = Schnellreparaturmoertel M4 : Basalt 5-10 mm = 1 : 1

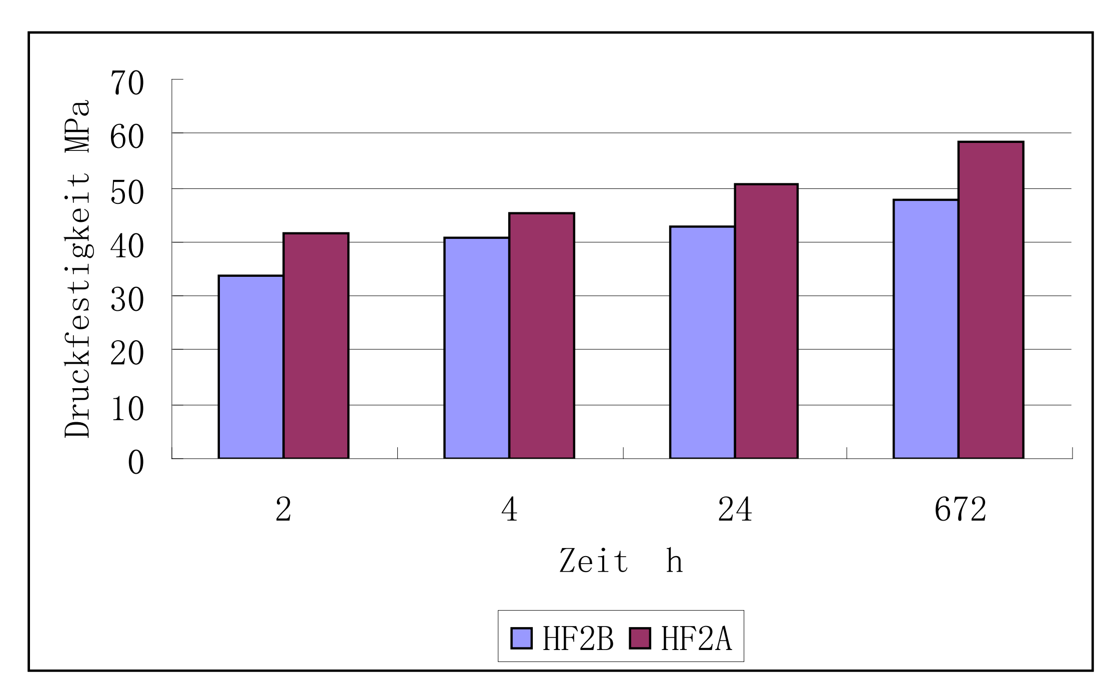


Abb. 3: Die Festigkeiten des abgemagerten Schnellreparaturmoertel M3

HF2A = Schnellreparaturmoertel M3
HF2B = Schnellreparaturmoertel M3 : Basalt 5-25 mm = 1 : 1

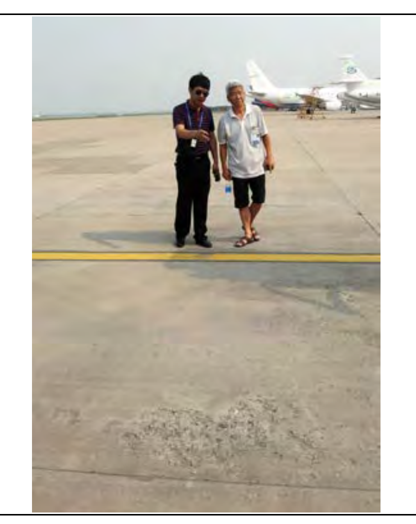
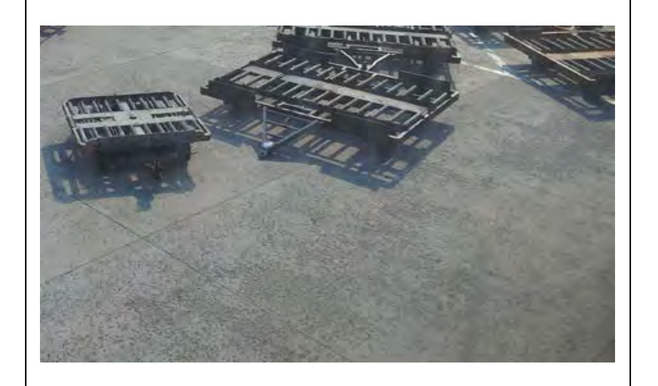
Die Ergebnisse zeigen, dass die Festigkeiten mit steigender Zugabe von Grobzuschlaege weiterhin abnehmen, der Festigkeitverlust liegt zwischen ca. 10-30%, insbesondern bei der anfaenglicher Zeit!

3. Anwendungsbeispiele aus der Praxis

Gemaess dem Baustellebedarf wurden die beiden Schnellreparaturmoertel HF2 und SF2 fuer die unterschiedliche Sanierungszwecke, z.B.: Flughafen, Strassenbau, Bruecke usw. eingesetzt, folgend sind zwei Anwendungsbeispiele aus der Praxis dargestellt.

3.1 Betoninstandsetzung vom Flugzeugparkplatz in Tianjing-Flughafen / VR China

-- Anspruch vom Flughafen: Ab 18:00 soll dieser Flugzeugparkplatz wieder benutzt werden!
-- Arbeitsbeginn: nachmittag um ca. 15:30
-- Arbeitsend: nachmittag um ca. 17:30

	
Durch FTW beschaedigte Flaeche in Tianjing-Flughafen	Durch mechanische & FTW beschaedigte Flaeche in Beijing-Flughafen
 	
Die beschaedigte Oberflaeche zu fraesen	Abfall zu entfernen
	
Reinigung mit Druckluft	Schichtstaerke bis ca. 10 mm



Schichtstaerke bis ca. 40 mm	Reparaturmoertel
Oberflaeche zu verarbeiten	Baustelle zu reinigen

Abb. 4.: Betoninstandsetzung vom Flugzeugparkplatz in Tianjin-Flughafen

Die verwendete Betonmischung:

Schnellreparaturmoertel HF2 : Basalt 5-10 mm = 1 : 1

Die Druckfestigkeiten des Schnellreparaturmoertels wurden im Labor ermittelt:

Tab. 1: Die Druckfestigkeiten des Schnellreparaturmoertels

	1h	2h	4h	1d	28d
Druckfestigkeit in MPa	29,6	40,6	44,3	48,8	52,6

3.2 Betoninstandsetzung von der Schachtdecke in Beijing / VR China

-- Anspruch vom Strassenamt: Ab 12:00 soll die Strasse wieder frei sein!

-- Arbeitsbeginn: vormittag um ca. 10:00
-- Arbeitsende: vormittag um ca. 12:00

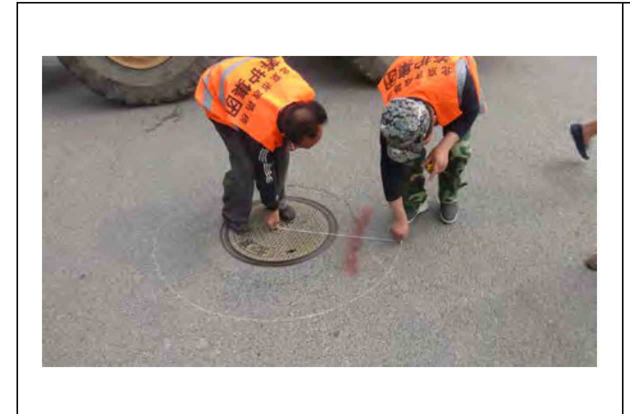
	
Markierung	Schneiden
	
Mit Handschlaghammer ca. 40 min.	Mit Maschinschlaghammer ca. 15 min.
	
Vergleich zwischen Hand- und Maschinenarbeit	Vorbereiten



Abb. 5.: Betoninstandsetzung vom Schachtdecke in Beijing

Die verwendete Betonmischung:

Schnellreparaturmoertel HF2 : Basalt 5-25 mm = 1 : 1

Die Druckfestigkeiten von dieser Betomischung (150 x 150 x 150 mm) wurden von einem staatlichen Pruefinstitut ermittelt und in Tab. 2 zusammengestellt:

Tab. 2: Die Druckfestigkeiten von dieser Betomischung (150 x 150 x 150 mm)

	2h	4h	1d	28d
Druckfestigkeit in MPa	33,7	40,8	43,0	47,8

4. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird ueber die technischen Eigenschaften sowie die Anwendungsbeispiele von einem neuartigen Schnellreparaturmoertel aus der Praxis berichtet. Die Ergebnisse zeigen, dass dieser neue entwickelte Schnellreparaturmoertel nicht nur eine excellente Festigkeitsentwickelung (43,0 MPa nach 1 Stunde und 86,3 MPa nach 28 Tage) , sondern auch eine gute Verarbeitbarkeit hat. Die Anwendungsbeispiele des neuartigen Schnellreparaturmoertels aus der Praxis haben durch die schnelle Erhaertung, leichte Verarbeitung und vielseitigen Einsatzsmoeglichkeiten interessante wirtschaftliche Aspekte.

Literatur

[1] Wang, J.,: Laborbericht von Universitaet Hainan, 2014

Ansprechpartner:
Prof. Dr. Junfeng Wang drjunfengwang2010@163.com
Hainan Universitaet
Remin Road 58
570228 Haikou
PR China

Wang, D.; Li, F. Z.; Zhu, H.

NOx Emission and Control in China’s Cement Industry

Abstract: China is the the largest cement producer and consumer in the world, whose NOx emission has been the third-largest air-pollution source next to power plant and automobile exhaust, and restricted the development of cement industry severely. In this paper, through an overview of China’s cement industry development and the existing problems, the NOx emission and the mechanism of NOx in cement production was presented. By comparing with common cement denitration technology and combining with current China’s cement industry, selective non-catalytic reduction deNOx (SNCR) technology and low NOx combustion were proposed for their great feasibility.
Key words：cement development; NOx emission; denitration

1. Introduction

Cement is an important building material of national construction because of its wide distribution of raw materials, low cost and good performance in construction. In China, cement industry started late but developed very fast in the last 30 years which contributed a lot to the industrialization and urbanization of China. Cement industry does not only supply the fundamental materials in national construction but also consumes large amount of industrial wastes produced from power plant and metallurgy and so on. Nowadays, it also contributes to the harmless treatment of municipal solid waste and dangerous waste.

However, cement industry has also brought serious pollutions such as air pollution and airborne particulate matter emission. In accordance with Ministry of Environment Protection, the P.R. China, dust emission of cement industry was as high as 649,000 tons in 2013, which was 5.08% of the total dust emission in China, and nitrogen oxides were 1,969,000 tons, accounting for 8.84% of the total /1/. Large amount of NO_x could seriously impair the environment and people’s health such as poisons to people, damages to plant, acid rain and photochemical smog, harms to ozone layer and so on. Even worse, nitrogen oxides were the main source of nitrate in PM2.5 /2/, promoting the haze formation. As the haze becoming serious in China, government has proposed a higher standard emission limitation which has become a challenge to cement industry development.

2. Development of China’s cement industry

With the deepening of reform and opening-up policy implementing, China's cement industry has made remarkable achievements. Since 1985, China has been the largest cement producer for 30 years. The 21st century witnessed a rapid development of cement industry, which increased from 597 million tons to 2.48 billion tons in only 14 years /3/. In 2014, the cement production accounted for nearly 60% of the world production with an average annual growth rate exceeding 10%. The production ratio of New Suspension Preheater (NSP) line increased steadily, from 10.0% in 2000 to over 95% /4/ in 2014. There were 1714 NSP lines in China by the year of 2013. Production technological innovations have been put into application one after another including

low-temperature waste heat power generation technology, collaborative waste disposal, 12000t/d cement production line, SNCR denitration technology, and suspension preheater of high solid-gas ratio technology. From importing equipment and technology to independent innovation, China's cement industry has achieved an international advanced cement production technology with independent intellectual property rights, reduced the design cost significantly and exported to more than other fifty countries including Saudi Arabia, Vietnam, South Africa and even the United States and Spain /5,6/.

With the quicken pace of enterprise merger and reorganization, market concentration has been increased a lot and the top 10 cement enterprises account for more than 42% of the total output /7/. There are two companies whose annual productions are over one hundred million tons in China. Many cement manufacturing enterprises began producing commercial concrete, cement products and other downstream products. China's cement industry has been improved dramatically in the production, equipment technology and industrial structure, compared with the world's advanced level. Figure 1 is a statistical figure about cement productions in China since 2000.

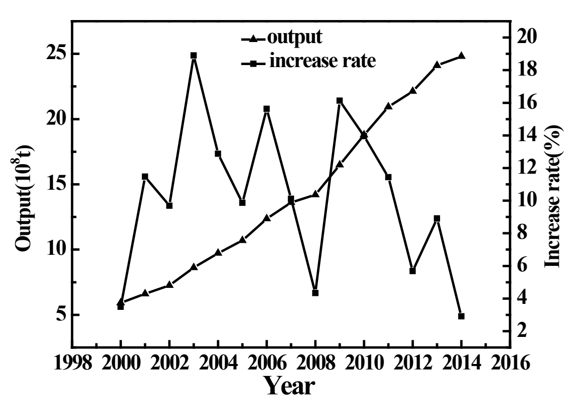


Fig. 1: China's cement production（Date source：China Cement Net）

Unfortunately, in spite of enormous cement output in China, the proportion of high-quality and special cement is very small, let alone eco-cement. The cement-clinker ratio in 2013 reached 1.77:1 (cement production of 2.41 billion tons and clinker production of 1.36 billion tons). In 2013, 32.5 cement accounted for 60% of the total output, far more than 25% in the developed countries /8/, which means more consumption of cement and steel in construction and shorter service life. In addition, with exports of 14.51million tons cement accounting for only 0.6% of the total production, China's cement export proportion was extremely low in 2013. Almost all the cement was used for local construction, without an impact on the world market.

Recently, some drawbacks in the cement industry have been exposed during its rapid development. Cement overcapacity has become a bottleneck in many cement companies. Although the state's repeated demands to reduce overcapacity, in accordance with the cement digital network, the utilization coefficient of cement capacity was less than 70% which resulted in fierce competition in cement market and great waste of natural resources, and more, serious challenges to the sustainable development of China's cement industry in the future.

During the 12th Five-Year Plan, the Central Government proposed stricter limitation on

air pollutant. The emission limits of NO_x , PM and SO_2 were decreased apparently, and NH_3 and Hg emission limits first added /9/. Therefore, cement companies have to devote more money and efforts to dedusting and denitration and other environmental projects from their meager profits. Development is full of challenge, that on the one hand seriously surplus production capacity leads to fierce competition so that laggard enterprises were eliminated; on the other hand, there is more and more pressure from environmental conservation.

As the national economic growth is slowing down, the rapid growth of the cement output has been gone. In accordance with Figure 1, in China, cement growth rate in 2014 was only 2.9%, and lower than that of 2008 when economic crisis occurred, and was the lowest since 1991. In accordance with the laws of the cement manufacturing industry in the developed countries, the market demand for cement would be decreased when the annual per capita consumption reaches 1 ton or the accumulative cement consumption is up to 20 tons per capita /10/. In 2013, the cumulative cement consumption per capita in China has reached 20 tons, and annual per capita consumption 1.8 tons /11/. However, the cement output was not decreased owing to the leaping-type development and the building's relatively short service life. And the increasing rate was much lower and cement development was no longer fast as before, and there is a forecast that the peak value of China's cement production will appear before 2020.

3. NOx emission in China's cement industry

As a traditional industry of high resource consumption and low value-adding, environmental pollution caused by cement manufacturing is quite serious. Dust and pollution caused by NOx are particularly prominent. In the past few years, PM control technology has been mature in cement industry, and its emission has been well controlled, from 8.09 million tons in 2000 /12/ to 649,000 tons in 2013. But the emission of NOx has remained at a high level /13/. The emission of China's cement nitrogen oxides is presented in Fig. 2.

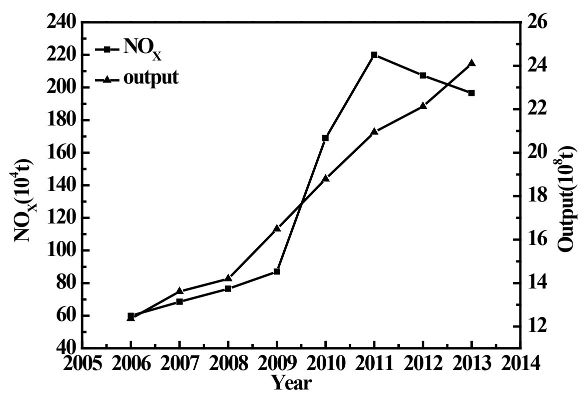


Fig. 2: China's cement NOx emission (Data source: Ministry of Environment Protection of the People's Republic of China, China Cement Almanac)

From Fig 2, there was a relatively positive correlation between NOx emission and cement production before 2011. Since 2011, denitration technology has been widely applied so that NOx emission decreased strikingly, though China cement production keeps increasing. Early in 2004, China's national standard GB4915-2004, Emission Standard of Air Pollutants for Cement Industry was issued which stipulated that NOx concentration in cement kiln and kiln-grind-well should not exceed $800mg/m^3$. However,

NOx emission had not been taken seriously because NOx concentration of shaft kiln was usually slightly higher than the limitation, about 880mg/m^3. That is one reason why the NOx emission was so high in cement manufacturing. On the other hand, due to the lack of scientific regulatory approaches and tough political measures, little cement NOx emission monitoring was applied. Denitration technology has not been carried out in large scale. It was not until 2011 that the first SNCR denitration system in China was put into operation in Sinoma Xiangtan Cement Plant /14/. NOx emission from the cement industry has grown rapidly during this period and has become the most serious air pollutant,owning to the large amount.

Laggard cement production lines resulted in lots of NOx emission. In general, without SNCR denitration technology, the emission of NOx could be guaranteed less than 800mg/m^3 by maintaining proper kiln sintering condition while NOx concentration can reach 1600mg/m^3 or more in the unprogressive cement companies, particularly in the old-aged 1500t/d production line without denitration devices. So it's an important task to speed up the elimination of laggard production lines for the sake of NOx emission reduction.

With the high frequency of fog and haze and serious harm to people's health, air pollution has been paid great attention in China. The Emission Standard of Air Pollutants for Cement Industry was revised in 2013 in which the limit of NOx was deceased to 400mg/m^3 and 320mg/m^3 in special areas /9/. The control of NOx emission is much stricter than before, only second to Germany. The new Standard will be widely implemented in July 2015. Thanks to the new Standard, the NOx pollution in cement industry was under control. As shown in Figure 2, the NOx discharge amount has been decreased since 2013, whereas NOx emission per ton clinker is 1.45kg /t·cl, higher than the international advanced level, nearly three times of that in Germany. Considering the colossal cement output in China, the NOx pollution is still a serious problem worthy of further study and stricter control.

4. NOx formation mechanism

In the cement manufacturing, rotary kiln and precalciner are the key technical equipments and also the main producing sources of NOx in cement industry. During the fuel combustion, NOx is mainly existing as thermal NOx, prompt NOx and fuel NOx. Prompt NOx is formed under fuel-rich conditions by the reactions between N_2 and CH radicals to form HCN, which then be oxidized to NOx. In cement production, prompt NOx can be ignored. Under normal production conditions, NO takes the majority in cement production, about 95%, while NO_2 is less than 5% /15/.

The nitrogenous compounds in fuel will generate fuel NOx in the process of oxidation. In China's cement industry, coal is the main fuel, in which the nitrogen accounts for 0.5%~2.5% /16/.This would lead to the production of fuel NOx which takes place from 600 °C to 800 °C. While the temperature in precalciner will be higher than 850 °C, so the fuel NOx is dominated in precalciner.

Thermal NOx is formed by the oxidation process of N_2 at relative high temperatures. The temperature will influence the production of thermal NOx, when the temperature is under 1500 °C, the production of the When the temperature is higher than 1500 °C, the quantity of thermal NOx will increase in line with the Arrhenius Formula. In the cement rotary kiln, the local temperature is more than

1500 °C, which will lead to the production of thermal NOx and fuel NOx. Fuel NOx may be mainly produced in the firing zone and calcining zone and thermal NOx is mainly generated in the high temperature sintering zone /17/. In order to control the generation of thermal NOx, it is necessary to avoid local high temperature and cut down on air ratio and the residence time .

5. The application of denitration technology in China

Using the experience of power plant as the reference, the NOx control technologies were applied later in China. Table 1 presents a comparison of main NOx control technologies that can be divided into two categories in general, combustion control and flue gas treatment. Combustion control can reduce NOx in the beginning, mainly including low NOx burner and staged combustion technology. Flue gas treatment aiming to reduce the NOx which has already been formed, such as SNCR and SCR (selective catalytic reduction).

Several years ago, suspension preheater of high solid-gas ratio technology was developed in China, with appreciable improvement in energy consummation, NOx and SO_2 emissions control. However, only several cement companies have adopted it for its high reforming cost /18/.

Tab. 1: NOx control technologies in China

NOx control technology		NOx reduction	Running costs	Reform costs	popularity
Combustion control	Low NOx burner	10%-20%	none	low	middle
	Staged combustion	20%-50%	none	low	middle
	Suspension preheater of high solid-gas ratio	30%-50%	none	high	low
Flue gas treatment	SNCR	30-70%	high	low	high
	SCR	80-95%	high	high	none

5.1 Combustion control

Combustion control is a method of out-running cost, mainly by controlling oxygen supply or reducing combustion temperature. In China the low-nitrogen burner and staged combustion are widely applied. The stability of low-nitrogen combustion is obviously influenced by the process, while it is necessary to decrease the initial concentration of NOx so as to save the dosage of reductive agent in SNCR or SCR denitration technology.

5.1.1 Low NOx burner

Low-nitrogen burner is widely used in cement plants in China, mainly 5%-7% primary air flow multi-channel burner. The principle of reducing NOx is decreasing primary air flow to increase secondary air of high temperature into spout, to quicken pulverized coal combustion and reduce air residence time in the high-temperature region to decrease the thermal NOx generation. By adjusting optimal primary air flow, ignition distance of combustion flame, flame temperature distribution and the oxygen available near the burner, NOx concentration can be maintained at a lower level.

DJGX Low NOx Burner was developed by Zhengzhou Aoton Thermal Engineering Co., Ltd in 2013, which was applied in 5000t/d NSP lines of Tongling Shangfeng Cement Co., Ltd and Huzhou Huaikan South Cement Co., Ltd. Results showed that above 20% NOx

was reduced when the content of primary air flow was about 5.1% /19/.

5.1.2 Staged combustion

Staged combustion organizes the air and fuel required for combustion to combust in different stages of combustion (Fig. 3), which includes staged air combustion and staged fuel combustion. When adopting staged air combustion technology, the air is divided into 2 parts. The main part is injected into the precalciner to create substoichiometric gas with the excess air coefficient under 1, which can restrain NOx formation. The surplus air is injected into the precalciner to oxidize the reducing gas formed before.

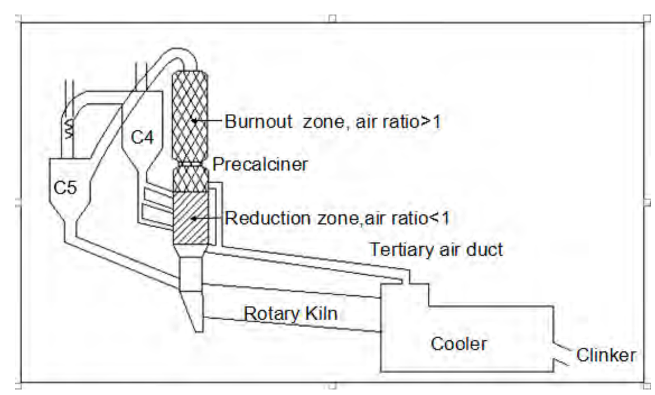


Fig. 3: Staged air combustion

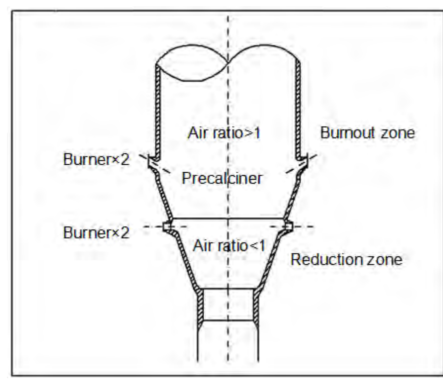


Fig. 4: Staged fuel combustion

Staged fuel combustion technology makes combustion reduction zone in Kiln Tail and precalciner, where anoxic burning occurs (Fig. 4). CO, CH_4, H_2, HCN and other reducing agents are formed and reacted with NOx. Moreover, fuel NOx is restrained under the anoxic combustion.

Compared with staged air combustion technology, the staged fuel combustion is more widely applied in cement industry. Conch Cement Group is the pioneer of staged combustion technology in China's cement industry. From 2004 to August 2012, the Conch Cement Group had finished the transformation of 78 production lines with staged fuel combustion technology, the average denitration ratio being 30.8% after the transformation /20/. Meanwhile, Changshan South Cement Co., Ltd also applied fuel staged combustion, whose denitrarion ratio was 35% /21/.

However, the NOx emission reduction efficiency of low NOx combustion technology is limited, which is difficult to meet the National Standard, so it can only be used as an assistant method to control NOx emission. Therefore, flue gas denitration technology must be adopted in China's cement industry in order to meet the National Standard.

5.2 Flue gas denitration technology

Flue gas denitration technology is relatively mature and has been widely used in the thermal power industry. In the past 3 years, SNCR denitration technology has obtained a rapid development and almost been applied in all cement plants, China. And the application of SCR denitration technology is still on the stage of testing.

5.2.1 Selective Non-catalytic Reduction

Selective Non-catalytic Reduction(SNCR), is a method without catalyst. The practical operation is that ammonia or urea is injected into the precalciner, which can selectively reduce NOx into N_2 and H_2O under the condition of 850 ~ 1100 ℃. In general, the NOx

removal efficiency is from 30% to 70% depending on the initial NOx concentration and the amount of reducing agent. Unlike the cement plants in some developed countries where ammonia or urea is injected when necessary, SNCR process works full-time in China.

The widely-selected reducer is ammonia. Injection lance's pressure and location are vital in SNCR. To obtain a relatively high NO removal efficiency, the injection lances were reasonably set in the middle-upper part or the exit of the precalciner in multi-level and the pressure was well designed to ensure that the atomized reductant could penetrate the flue gas stream in the calciner. Besides, the normalized stoichiometric ratio (NSR) was recommended to be between 0.5-2 in accordance with the initial NOx concentration. When NH_3/NO is too high, unreacted ammonia slip increases which will increase operation cost and lead to secondary pollution. Otherwise, too low NSR will result in low NO removal efficiency.
Compared with urea, ammonia is a more effective and inexpensive reagent with wider reaction temperature range and no extra CO production /22/. Because of this, most cement plants in China have adopted ammonia based SNCR. However, a small part choose urea for the sake of safety and less secondary pollution, such as Huzhou Huaikan South Cement Co., Ltd, which chooses urea to protect the downstream reservoir environment of its cement plant /23/.

Despite of the enormous ammonia consumption, some certain influence upon precalciner's internal heat, high operating cost and 3 times ammonia slip than SCR, which must be used with low nitrogen combustion technology and will lead to secondary pollution, SNCR technology is widely used in China's cement industry due to its efficient NOx reduction, relative low installation and reasonable running cost (\$0.6-0.9/t·cl), with very high environmental and social results. The following Table 2 presents a list of typical cement plants in China which have installed SNCR system.

Tab. 2: Typical cement plants using SNCR

Cement plant	production capacity (t/d)	Installation Date	Reduction efficiency (%)
Handan Jinyu Cement Plant	4500	2012	>70
Jiangshan South Cement Plant	2500	2012	>60
Sichuan Esheng Cement Plant	5000	2013	58.3
Hebei Jinglan Cement Plant	4000	2012	62.5
Tongling Conch Cement Plant	12000	2013	60

5.2.2 Selective Catalytic Reduction
Using a catalyst to promote the reaction of ammonia or urea with NO under the temperature of 250-450 °C to reduce NOx to N_2, Selective Catalytic Reduction (SCR) technology was widely used in thermal power plants but rarely used in cement production line due to its special requirements on temperature range and dust concentration. All over the world, only a few cement plants have adopted SCR technology, such as Italy Monselice Cement Plant using high dust SCR denitration technology and Germany Solnhofen Cement Plant began using SCR denitration technology in 2001, but re-adopted SNCR denitration technology in 2006 because of its bad performance /24/. There has been no cement plant using SCR denitration technology in China, only some universities have made simulation test.

The major factor that decides the reduction efficiency in SCR process is the catalyst.

Cement kiln SCR process mainly include: high temperature and high dust layout, high temperature and low dust layout, low temperature and low dust layout /25/. High temperature and high dust layout installs the SCR reactor behind the first cyclone cylinder. The commonly-used catalysts are V_2O_5-WO_3/TiO_2 and V_2O_5-MoO_3/TiO_2 /26/, which have excellent denitration efficiency and SO_2 resistance performance. However, due to high dust, it is easy to cause the catalyst blockage, abrasion, or poisoning. High temperature and low dust layout needs to heat the exhaust gas over 300 °C after removal of dust. Despite of the protective effect upon the catalyst, additional energy consumption was needed and the cost would be greatly increased. Low temperature and low dust layout refers to the direct denitration after the removal of dust by using low temperature catalyst. Some studies on low temperature SCR catalyst have been made in China. At 180 °C, denitration efficiency can reach 91.2% by atopting MnOx/TiO_2 catalyst /27/.

The advantages of SCR process are high denitration efficiency which can reach 80% - 95%, high reaction efficiency of the reducer and low secondary pollution of reducer slip. Currently, it is the limitation of catalyst that prevents the application and development of SCR denitration technology in cement industry, which is still in its infancy stage of application. As the Air Pollution Standard puts forward stricter requirements on NOx emission in the special areas (320mg/m^3), it is hard to realize the objective just by SCNR technology. So SCR technology is of great potential in the development of cement denitration technology in China.

6. Conclusion

(1) China's cement manufacturing industry has been gradually translated from the rapid development into a stable development, so that eliminating laggard cement production lines and improving the competitiveness of environmental protection have been the main task of China's cement industry.

(2) NOx emission in China's cement industry is very serious. There is still much work to be done. At present, the main control technologies are low NOx combustion technology such as low NOx burner, staged combustion and suspension preheater of high solid-gas ratio, and flue gas denitration technology such as SNCR and SCR.

(3) Denitration technology should be based on optimized management of production process as to improve the denitration efficiency of low nitrogen combustion. SNCR is applied as the guaranteeing measure and reasonable mix of all denitration technologies in accordance with the treating characteristics of the fuels is used to realize economical and efficient reduction of NOx emission.

(4) With high efficiency and small secondary pollution, SCR technology will have a bright prospect in cement denitration industry in the long run.

Acknowledgment

We are gratefully acknowledged the financial support from the Ministry of Science and Technology of the People's Republic of China, National Science and Technology Basic Work Project (Project No.: 2014FY110900).

References

[1] Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. *National Environmental Statistical Bulletin*[N]. Beijing, 2013

[2] Hu Min, Tang Qing, Peng Jianfei. *Analysis of Source and Characteristic of Atmospheric Particulate Matter in China*[J]. Environment and Sustainable Development, 2011(05): 15-19.

[3] China Business Information Network. *Statistical Analysis of Cement Production in China in 2014*[EB/OL]. http://www.askci.com/chanye/2015/02/04/1626509v2s.shtml, 2015.

[4] Gao Changming. *Rethinking and Revelation of the Technological Progress of Cement Industry in China*[N]. Chinese Building Materials, 2014-10-20(003).

[5] Yuan Yiping. *The Analysis of the Current Situation and Prospect of Cement Equipment Export in China*[J]. Chinese Building Materials, 2008 (08): 55-58.

[6] Wang Yanmou. *Thinking about the Cement Industry to Continue to Open up*[J]. Cement of China, 2015 (02): 18-23.

[7] Lv Zhanbin. *Looking for Tick of Cement Market Concentration in China*[J].Bulk Cement, 2014 (01): 55-65.

[8] Gong Xiumei, Shen Weiguo, Tao Guang. *Analysis of Development Prospects of China's Cement Industry*[J]. The New Century Cement, 2013 (04): 3-6,92.

[9] GB4915-2013, *Emission Standard of Air Pollutants for Cement Industry*[S].

[10] Lv Zhanbin. *The Mysterious Peak of Cement Market Consumption*[J]. Bulk Cement, 2014 (02): 54-64.

[11] Wei Jinyu. *China Cement Almanac*[J]. Beijing: China Building Materials Industry Press, 2012-2013.

[12] Gao Changming. *PM Emission Reaching its Standard is the Most Important Task of Cement Industry Today*[J]. Chinese Building Materials, 2013-9-10(002).

[13] Shen Xuhui, *Application of Denitration Technology for Cement Industry*[J].Cement of China, 2013 (05): 60-63.

[14] Tang Xinyu. *Development and Engineering Practice of NOx Reduction Technology for Cement Kiln*[J]. Cement of China, 2012 (06):51-54.

[15] Jia SHichang. *Analysis on SNCR Denitritation Technology and Equipment for the Cement kilns*[J]. Environmental Science and Technology, 2012 (02): 34-37.

[16] Jiang Erzhong, Cui Yuansheng. *Facing the Sustainable Development of Cement Industry*[M]. Beijing: Chemical Industry, 2004.

[17] Ye Wenjuan. *Research on NOx Formation Control in Cement Kiln*[D].Beijing: Beijing University of Technology,2010.

[18] Huo Lipeng,Yang Kang, Xu Delong. *Theoretical Analysis of the Advantage of Denitration in High Solid-gas Suspension Preheater Decomposition Dystem*[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Socity, 2014 (03): 656-661.

[19] Wang Yajuan. *Development and Practice of DJGX low-nitrogen Burners*[J]. Cement of China, 2013 (08): 79-80.

[20] Zhang Changle, Xuan Hongzhong, Sheng Zhaobao. *Effect of Staged Combustion Reformation of 5000t/d NSP kiln*[J]. Cement of China, 2014 (11): 95-98.

[21] Fu Shenjin, Wang Xiangdong, Yang Hai. *The Application and Debugging of Staged Combustion Technology and SNCR Denitration Technology*[J].Cement, 2014(12):45-47.

[22] Joe Horton, Al Linero, F. MacGregor Miller. *Use of SNCR to Control Emissions of Oxides of Nitrogen from Cement Plants*[C]. 2006 IEEE Cement Industry Technical Conference Record, April 9, 2006–April 14, 2006, 316–344.

[23] Liao Yuyun, Cheng Qun, Mao Zhiwei. *Application Analysis of SNCR Denitration in Cement Kiln*[J]. Cement of China, 2014 (11): 67-71.

[24] Schreiber, R. J., Russell, C. O., *The Experience of SCR at Solnhofen and Its Applicability to US Cement Plants*[C]. Portland Cement Association, June 6, 2006.

[25] Gu Jun, He Guangming. *Investigation Report of Cement Kiln NOx Emission Control in Europe* [J]. Cement of China, 2012 (02): 23-25.

[26] Miao Yongqi, Zhang Ke, Yuan Liming. *Research Progress of Low Temperature SCR Catalyst*[J]. Power Technology and Environmental Protection, 2013，29(01):13-15.

[27] Zhang Yuan. *Study on the Preparation and Properties of Manganese-based Low-temperature SCR Catalyst for Denitration in Cement Kiln*[D].Wuhan University of Technology, 2012.

Autors:

WANG, Di 1064255648@qq.com
Ass. Prof. LI, Fuzhou
Ass. Researcher ZHU, Hang
School of Material Science and Engineering,
Wuhan University of Technology;
State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures
430070, Wuhan, PR China

Hlaváček, P.; Xu, L.; Rößler, Ch.

SEM backscattered image analysis of cementitious composites: Statistical estimation of phase quantification error

1. Introduction

A quantitative SEM image analysis provides useful information about microstructure, visible porosity, degree of reaction, or volume fractions of entirely phases of the analyzed material. The Computer-controlled scanning electron microscopy (CCSEM) was introduced in early 1980's, allowing rapid analysis of large numbers of particles with sufficient precision and accuracy [1, 2]. However, a question about the required size of the scanned area for quantitative analysis emerges. Among others, C. Eberhardt et al. [3] discussed quantitative SEM analysis to determine fiber orientation in composite materials, M. Mouret et al. [4] examined the influence of magnification and number of SEM scans to the results of quantitative measurements of cement composites and K.L. Scrivener [5] studied the cementitious microstructures using backscattered electron imaging.
This work aims at estimation of the scanned area size required to obtain quantitative results with sufficient accuracy (e.g. error < 5%). A statistical approach based on large number of numerically reproduced scans is introduced. Figure 1 shows a SEM image, with highlighted visible porosity, used as input for the analysis.

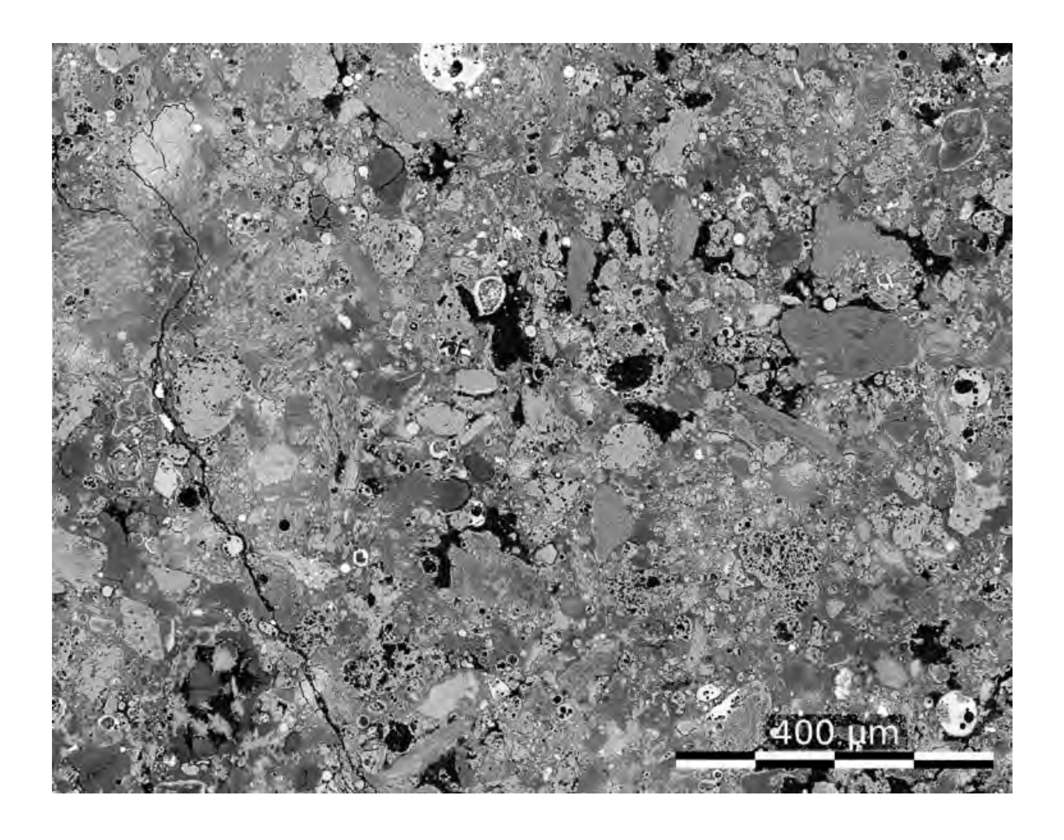


Fig.1: SEM image of Coal fluidized bed combustion (CFBC) fly ash paste. Black visible pores. Scan area 1.5 mm^2.

2. Methods and Results

Two different raw materials are used in this study.

- Calcium Aluminate Cement paste – CAC: A set of 20 SEM images magnification 500x, scanned area ~ 6.6 mm^2 is collected; volume fraction of unreacted cement presents the examined quantity.

- Paste from coal fluidized bed combustion fly ash – CFBC: A set of 20 SEM images magnification 1000x, scanned area ~ 1.5 mm^2 is analyzed in terms of visible porosity.

The Calcium Aluminate Cement was obtained from Kerneos cement Co., Tianjing, China. The CFBC fly ash originates from Tisová power plant, Czech Republic. Chemical compositions of raw materials determined by X-ray fluorescence (XRF) are shown in Table 1.

Tab. 1 Chemical composition of raw materials (wt. / %)

	SiO_2	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	TiO_2
CAC	0.34	31.20	67.10	0.10	-	0.06	-	0.34	-
CFBC	31.42	21.86	26.22	4.92	0.58	8.06	0.36	0.24	5.52

SEM images are collected on Nova NanoSEM 230, ultra-high resolution field-emission scanning electron microscope, produced by FEI Czech Republic.

A python-based script is implemented for the image analysis. Since the SEM images are in 256 gray levels and different phases appears as different level of gray, a quantitative phase analysis can be based on gray level image thresholding. Figure 2 shows a gray level histogram for CAC paste with estimated threshold for unreacted cement particles, while Figure 3 shows histogram for CFBC fly ash paste.

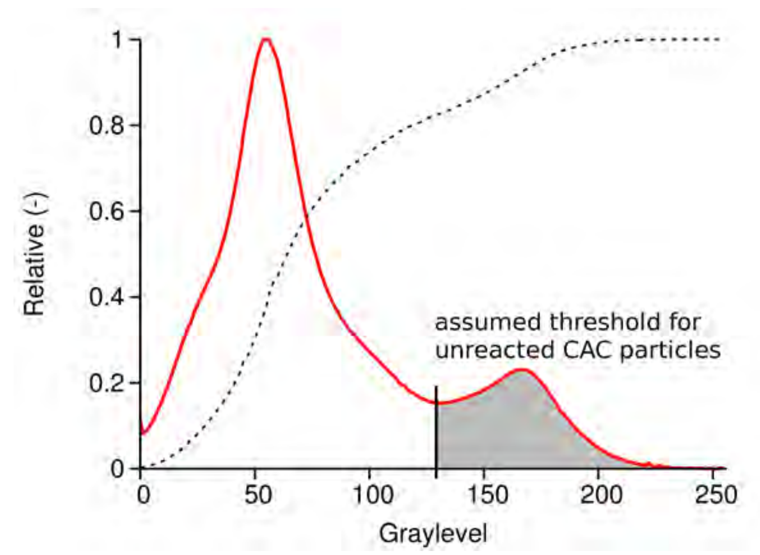


Fig.2: Histogram of levels of gray for SEM scans of Calcium Aluminate Cement paste with cumulative curve (dashed) and assumption of gray-level threshold for unreacted particles.

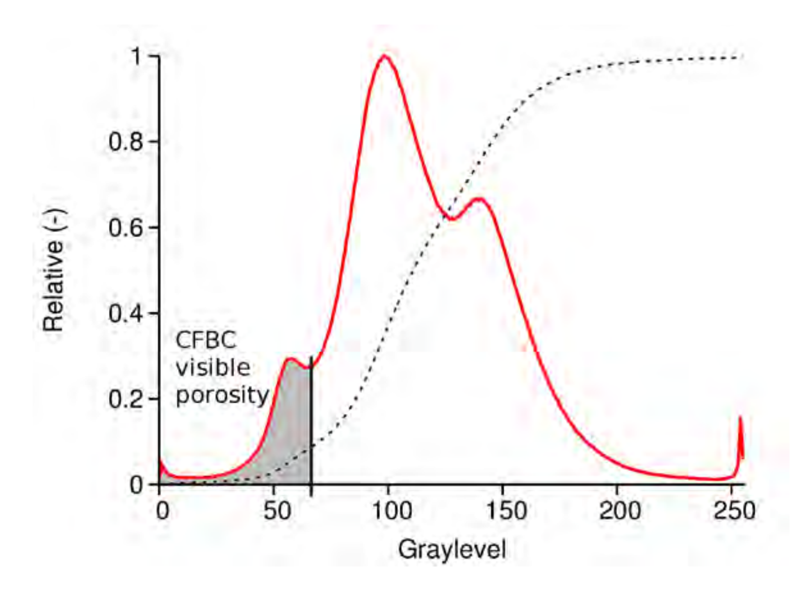


Fig.3: Histogram of levels of gray for SEM scans of CFBC fly ash paste with cumulative curve (dashed) and assumption of gray-level threshold for visible porosity.

The statistical approach mentioned in the introduction part is based on an assumption, that the original 20 SEM images cover area large enough for phase quantification with negligible error. The average values and standard deviations of examined quantities (CFBC paste - porosity amount, CAC paste - unreacted cement fraction) are calculated on various scan areas. The different scan areas are numerically created from the original SEM scans. Twenty original SEM images are taken and divided into 100 smaller parts emerging in a set of 2000 sub-images for one analyzed material. New images with areas varying from 0.003 to 6 mm^2 (in 0.003 mm^2 steps) are randomly reassembled from those sub-images. For each analyzed area step a series of 1000 random images is created and the set is statistically described, see Figure 5.

Figure 4 shows volume fraction of the unreacted CAC cement as calculated for different image areas from the randomly reassembled images.

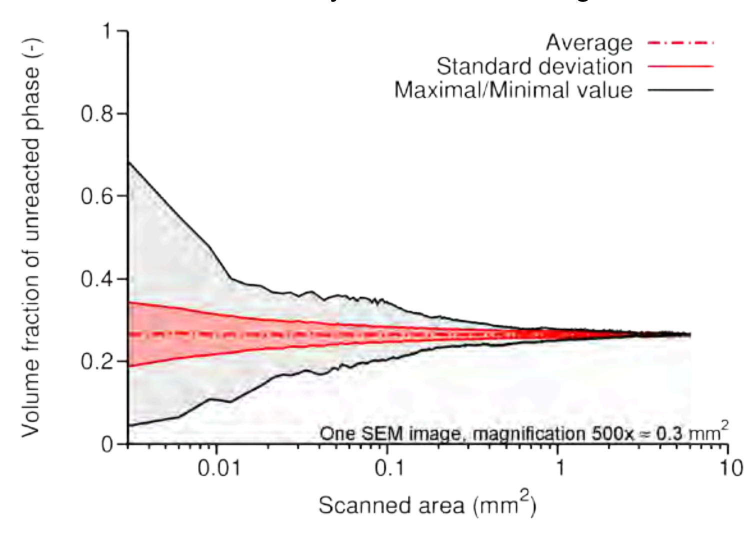


Fig.4: Statistics on randomly reassembled SEM images, area 0.003 to 6 mm^2.

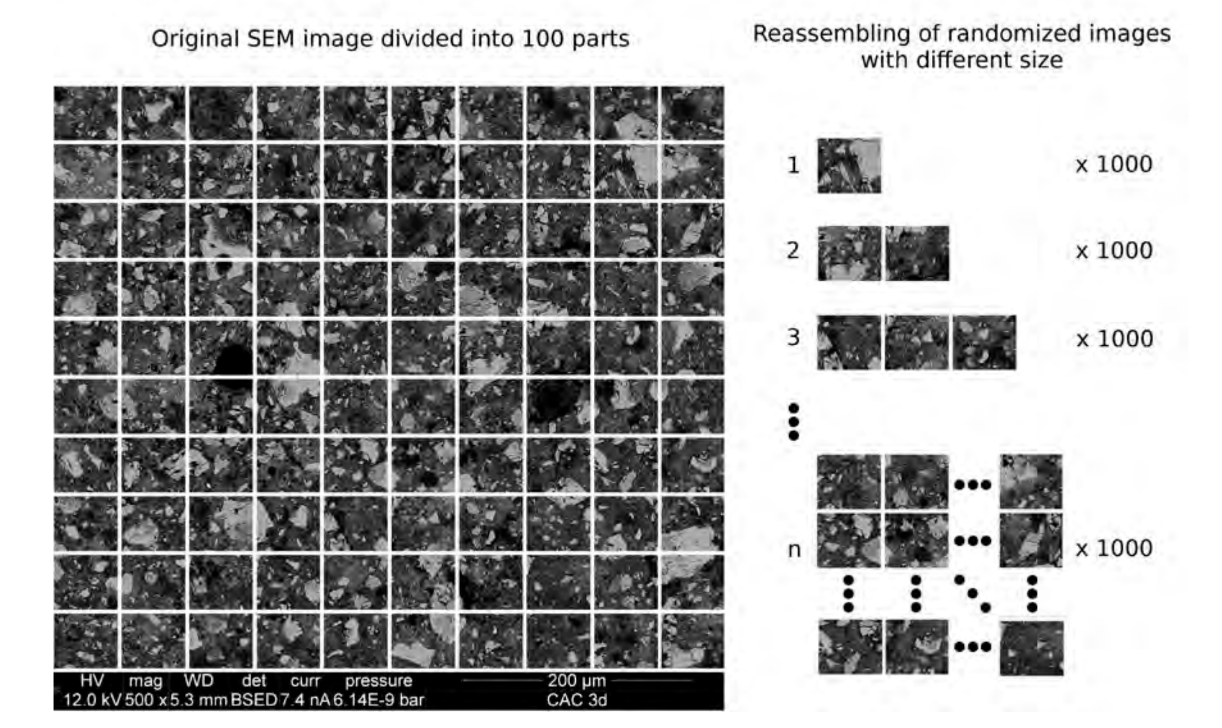


Fig.5: SEM image of Calcium Aluminate Cement paste and scheme of sampling for further statistical analysis. Light particles – unreacted cement; black – porosity. 20 divided SEM images served as input for the random reassembling process.

Relative error of the quantitative analysis on reproduced images (depicted on Figure 4) can be calculated as:

$$e_r = \frac{1.96 \cdot \sigma}{A}, \tag{1}$$

where σ is standard deviation, A arithmetic mean and coefficient 1.96 presents for normally distributed data 95% probability (for normally distributed data, 95% of values are within 1.96 σ from mean). Figure 6 depicts the calculated relative error for both CFBC and CAC samples.

3. Conclusions

Python based script was implemented to quantitatively analyze SEM scanned area in terms of volume fractions. Statistical approach based on large amount (~1000) of random image representations (images randomly created from small parts of SEM scans) was used to calculate relative error for various scan areas.

The error of obtained volume fraction from SEM scans was calculated for CFBC and CAC paste samples. To determine the volume fraction with error smaller than 5%, only 1.1 mm^2 (corresponds to 4 SEM scans with magnification 500x) is required for the rather homogenous CAC paste sample. In case of rather heterogeneous CFBC paste a double area is needed.

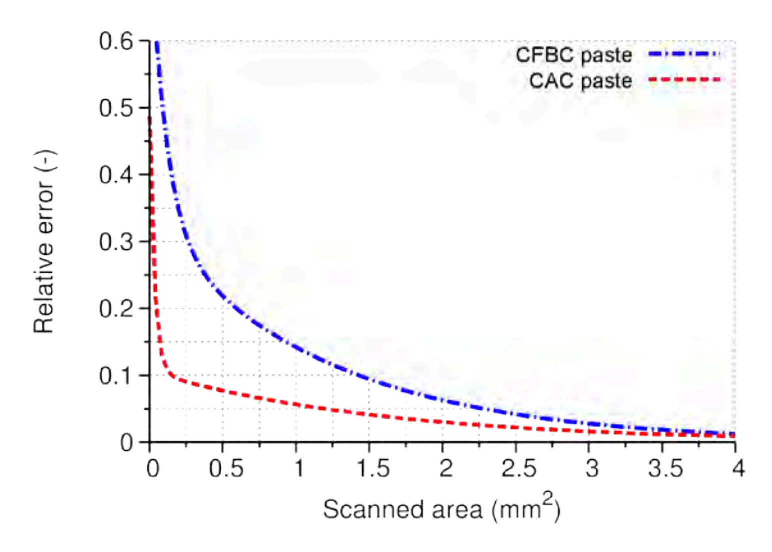


Fig.6: Relative error of quantitative analysis of CAC and CFBC samples based on statistics on reproduced SEM images, area 0.003 to 4 mm^2.

Acknowledgement

This publication was supported by the European social fund within the framework of realizing the project "Support of inter-sectoral mobility and quality enhancement of research teams at Czech Technical University in Prague", CZ.1.07/2.3.00/30.0034. Period of the project's realization 1.12.2012 – 30.6.2015.

References

[1] Casuccio, G.S.; Janocko, P.B.; Lee, R.J.; Kelly, J.F.; Dattner, S.L.; Mgebroff, J.S.: *The Use od Computer Controlled Scanning Electron Microscopy in Environmental Studies,* J. Air Pollution Control Association 33(10) (1983), pp. 937–943.

[2] Lee, R.J.; Spitzig, W.A.; Kelly, J.F.; Fisher, R.M: *Quantitative metallography by computer controlled scanning electron microscopy*, J. Metals 33(3) (1981).

[3] Eberhardt, C.; Clarke, A.; Vincent, M.; Giroud, T.; Flouret, S.: *Fibre-orientation measurements in short-glass-fibre composites–II: a quantitative error estimate of the 2D image analysis technique,* Composites Sci. and Technology 61 (2001), pp. 1961–1974.

[4] Mouret, M.; Ringot, E.; Bascoul, A.: *Image analysis: a tool for the characterisation of hydration of cement in concrete – metrological aspects of magnification on measurement,* Cement and Concrete Composites 23 (2001), pp. 201–206

[5] Scrivener, K.L.: *Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification*, Cement and Concrete Composites 26 (2004), pp. 935–945.

Authors:

Ing. Petr Hlaváček, Ph.D.
petr.hlavacek@fsv.cvut.cz
CTU in Prague,
Faculty of Civil Engineering
Thákurova 7, 166 29, Prague 6
Czech Republic

Linglin Xu, Ph.D.
xulinglinok@hotmail.com
F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde
Coudraystr. 11, 99421, Weimar
Germany

Dr. rer. Nat. Christiane Rößler
christiane.roessler@uni-weimar.de
F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde
Coudraystr. 11, 99421, Weimar
Germany

D.D. Khamidulina, I.V. Shishkin

Possibility of application of fractal geometry in the research of the properties of building materials

Recently, the term "fractal" is used in various fields of science and technology - physics, electronics, biology, medicine, economics, sociology, metallurgy, etc. It didn't keep away construction materials science. This term is derived from the Latin word fractus translated as fractional, brake. [1]. We accustom to the classical concepts of geometry - point, line, surface, volume, which are associated with one-, two- and three-dimensional objects and the dimensions of the final value. Fractals are geometric objects which have a jagged form and called self-similar pattern, because they have a similar structure on the scale of different levels.
According to one of the plurality of classifications, fractals can be regular and irregular. First ones like the Koch snowflake, Peano curve or Sierpinski carpet are the fruit of the imagination, the result of a mathematical abstraction and they have a geometrically regular, structure. The second ones are a product of nature or the result of human activity.
Application of the fractal geometry theory in building materials science allows to see in a new light the possibility of modeling the properties of materials and processes.
The theory of fractals can be used in studying of cement curing process, structure and properties of dispersed media[2]; characteristics of the porous materials structure; cracking caused by various factors, for forecasting of structural failure.
The studies of the aggregate surface properties by using of fractal approach enable to determine a direct relationship between the physical and mechanical properties of concrete and the aggregate value of the fractal dimension.
The fractal dimension is a numerical characteristic of fractal.
Y.G. Puzanchenko, in his works dedicated to the fractal landscapes, writes: "...the fractal dimension is a good measure of complexity and provides direct information about the general form of relief and the spatial structure of any component". [3]
There are many ways to found the fractal dimension [4]. All of these are based on the counting of volume or area of fractal shape and its changes in the scale, when the volume and the shape is increased.
1) The arbitrarily small unit "a" so called “line” is set. Then the length of the curve is measured in via replacing it by a broken line composed of segments with equal length "a". If the line is used N times, the overall length is equal N *a. Further, in accordance with the definition of the Mandelbrot "fractal dimension" of broken line is:

$$D = \lim_{a \to 0} \frac{\lg \mathrm{N}}{\lg \frac{1}{\mathrm{a}}} \tag{1}$$

D will be a " bending degree "of curve [5]. In some cases, the broken number (1) has a constant value at each step.
Then,

$$D = \frac{\lg \mathrm{N}}{\lg \frac{1}{\mathrm{a}}} \quad \text{или} \quad N = (1/a)^D \tag{2}$$

The greater the value of D, the more jagged the surface is. The smaller the scale used the smaller surface features will be taking into account and will contribute to the measured length. Conversely, when the scale is increased, the length of surface is reduced and the surface is "rectified"[1].
2) The surfaces may be rough, and even fractal up to molecular level. The area of such surfaces can be measured by depositing molecules with acquainted sizes on the test surface. The surface area is typically determined by measuring the adsorption isotherms. The number of gram-moles of molecules (n) is measured under different values of pressure (p) and define temperature (T): $n=f_T(P)$. The one method of n determining consists in measuring pressure before and after the interaction with the absorbent surface. Another method consists in direct weighing. In works [6-8], the authors examine surface area determined by the adsorption isotherms. The results show surfaces of many materials are fractal with fractal dimension ranging from 2 to 3. The specific surface area value of the sample depends on the size of the molecules used.
3) The use of optical analysis to determine the fractality [9, 10].
Tested particles are photographed under a microscope with determined increase. Fractal dimension of the projection perimeter on the plane is determined. The dependence of the length elements number, covering the perimeter N_L on the scale is a power function

$$N_L = \delta^{-D_L}, \tag{3}$$

where D_L - fractal dimension, δ - the scale

Calculation of fractal dimension of surface particle's area is produced by the method of counting the number of squares, covering the projection particle area at different scales of the sides of the squares. [2].
4) For the calculation of the fractal dimension offer of M.J. Yablokov can be used [11]:
Square cell grid with size δ is superimposed on the black-and-white image. The dependence of the number of cells occupied by black (white) pixels on the size of the cell is determined. Reticulated fractal dimension D_r is determined in accordance with the slope of line obtained from dependency diagrams:

$$\mathrm{D_r} = \frac{\ln N}{\ln(\frac{1}{\delta})} \tag{4}$$

where N - number of cells; $\frac{1}{\delta}$ - cell size.
In the formulas (2) and (4) the value of a and δ shows how many times the whole bigger the part. In accordance with the rules of B. Mandelbrot [12, 13] for irregular fractals, fractal dimension greater than dimension calculated by the method of grid on 1:

$$D = D_r + 1 \tag{5}$$

Comparison of fractal dimension of river sand and crushing screenings once again confirms that the artificial material has a distinct fractality as its micro-relief is much higher than natural material's one. That is true both for the material as a whole, and for each fraction separately. The data presented in the tab. 1 shows that the average fractal dimension of screenings of crushing is 16.6 % higher than fractal dimension of river sand.

Tab. 1:
The fractal dimension of the aggregate by "grid" method

Sort of sand	Fractal dimension (D) For fraction, mm				D_{avg}
	5-2,5	2,5-1,6	1,6-0,63	0,63-0,315	
River sand	2,559	2,246	2,133	2,253	2,298
Crushing screening	2,876	2,421	2,820	2,602	2,679

Studies have shown that the selection of the grain aggregate (fractionation) composition allows you to change the fractal dimension (Tab. 2).

Tab. 2:
The fractal dimension of the fractionated crushing screening

Mix	Fraction, mm	Content of fraction, %	Fractal dimension D
1	(5-2,5]	38	2,718
	(2,5-0,315]	43	
	(0,315-0,16]	19	
2	(5-1,25]	52	2,660
	(1,25-0,315]	22	
	(0,315-0,16]	26	
3	(5-1,25]	41	2,694
	(1,25-0,315]	35	
	(0,315-0,16]	24	

Analysis of experimental data shows that composition 2 has the maximum fractal dimension.
The value of the fractal dimension also can be compared with a form of grain, which is on par with micro-relief is an important characteristic of the aggregate. Theoretical foundations of Euclidean geometry suggests that the line has dimension 1, smooth curved surfaces and a plane have dimension 2 and a bodies of various shapes are three dimensional. Therefore, in estimating the fractal dimension of the used aggregates it can be argued that the surface of the river sand is smoother while the screenings crushing shape is similar in isometric shape with a developed surface.
The concrete mix on the basis of river sand, unfractionated crushing screenings and fractionated were crushing screenings were designed. Physical and mechanical properties of the concretes are shown on the Fig. 1.

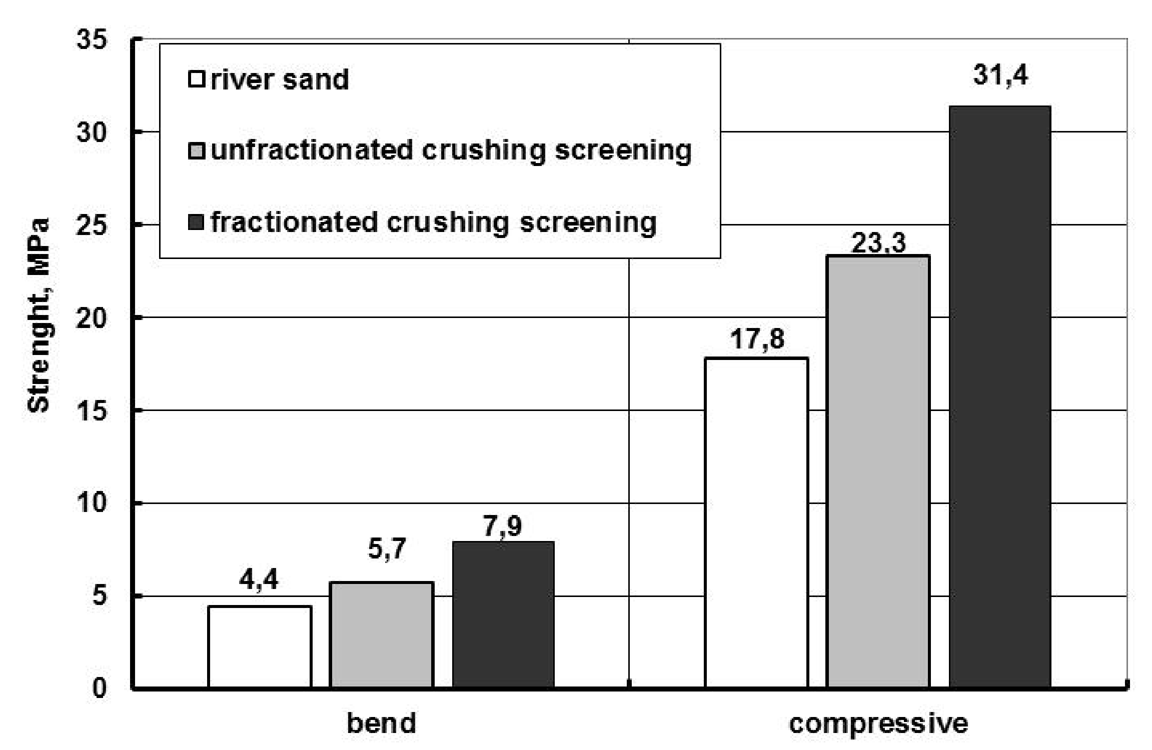


Figure 1
The strength characteristics of concrete based on various aggregates

The data confirm the feasibility of fractionation. Obviously, it is showed that the bending and compressive strength of concrete on the base of fractionated crushing screenings is higher than those based on natural river sand and unfractionated crushing screenings. An average excess of flexural and compressive strength is equal to 44 and 27%, respectively. Increased strength is due to the fact that crushing screening has more contacts leading to improved adhesion to the cement paste and, consequently, the physical and mechanical characteristics of the concrete are improved.
Thus, the physical and mechanical characteristics of fine grained concrete directly depend on the aggregate fractal dimension, which in turn will depend on the structure of the material, it physical-mechanical characteristics and external process parameters.

References

[1] Bozhokin S.V, Parshin D.A, Fractals and multifractals. - Izhevsk: "Regular and chaotic dynamics", 2001. - 128 p.
[2] Investigation of the ultrasonic pulse in a dispersion medium / P.A. Golovin, D.Y. Zolototrubov, Y.S. Zolototrubov, V.T. Pertcev. // Technical Physics Letters. - 1999 - T.25. - Vol. 11. - P. 14-18
[3] Puzachenko Y.G. Application of the fractals theory to study the structure of the landscape // Math. Russian Academy of Sciences. Ser.geogr.-1997. - №2. - S.24-40.
[4] Khamidulina D.D., Shishkin I.V. Fractals - from theory to practice. // Eurasian Union scientists. 2014. №4. p.72-75
[5] Morozov A.D. Introduction to the theory of fractals. - Moscow-Izhevsk: Institute of Computer Science, 2002. - 160 p.
[6] Avnir D., Farin D., Pfeifer P. Ideally irregular surface, of dimension greater than two, in theory and practice. - Surface Sci., 126. - p. 569-572

[7] Avnir D., Farin D., Pfeifer P. Molecular fractal surfaces. - Nature, 308. - p. 261-263
[8] Adamson A.U. Physical chemistry of surfaces. - M .: Mir, 1979. - 568 p.
[9] Zolototubov D.Y. Formation mechanism of close-packed structure of dispersion-grained building materials at electrophysical impact: synopsis of a thesis in candidacy for a degree PhD by D.J. Zolototrubov. - Voronezh, 2006. – 22 p.
[10] Kul'kov S.N., Ian Thomas, S.P. Buyakova The fractal dimension of the surface of porous ceramic materials. // Technical Physics Letters. - 2006 - T.32. - Vol. 2. - P. 51-55
[11] Yablokov M.U. Determination of fractal dimension based on image analysis // Journal of Physical Chemistry - 1999. - №2. - P.73
[12] B. Mandelbrot Fractal Geometry of Nature. - M .: Institute of Computer Science, 2002. - 656 p.
[13] Dodis Y.M. Estimation of the fractal dimension of the blast destroyed an array of rocks // Herald KRSU. - 2002. - №2.

Autors:

Cand. of Eng.Sc. D.D. Khamidulina loza_mgn@mail.ru
Magnitogorsk state technical
university named after G. I. Nosov
Russia, Magnitogorsk, Pr. Lenina, 38
455000

Cand. of Eng.Sc. I.V. Shishkin shiskin.mgn@yandex.ru
Holding Company «WELD»
Russia, Magnitogorsk, Uralskaya str., 24
455000

Poznyak, O., Melnyk, A., Soltysik, R.

The Properties and Peculiarities of Structure Formation of Aerated Concrete

1. Introduction

In terms of sustainable energy-efficient building strategy and the principle of the best available technologies, energy efficiency in Ukrainian Municipal engineering sector is achieved through construction of energy-efficient buildings with the use of materials with improved insulating properties. The development of modern building technologies in all technically advanced countries is directed towards the elaboration of constructional materials the use of which is economically efficient, enables reducing energy costs and consumption of raw materials.

Aerated concrete in which air-voids are entrapped in the mortar matrix by means of a suitable aerating agent is produced from cement or lime, silica sand and sometimes pozzolanic materials and classified as lightweight concrete. Based on the method of pore-formation it is classified into three groups: air-entraining method (gas concrete), foaming method (foamed concrete) and combined method. Aerated concrete can be non-autoclaved (NAAC) or autoclaved (AAC) based on the method of curing. The compressive strength, drying shrinkage, absorption properties etc. directly depend on the method and duration of curing. Once it is cured enough, the concrete foam is stripped from its mold, sliced into blocks or slabs of the required size.

Improving physical and mechanical properties of aerated concretes due to applying modified binding composition containing supplementary cementitious materials that change properties of partitions between pores is a relevant problem of nowadays. Using industrial wastes is practical importance for building materials technology in general and aerated concretes technology, in particular, because it allows improving the basic material properties and increasing technical and economic performance; it will also improve ecology of the environment due to recycling industrial wastes.

Aerated concrete is the most effective material for construction because of its ability to change average density and strength in an adequately wide range. It is important for solving various constructive problems in the sphere of building.

Currently, the production of aerated concrete is mainly based on autoclaved method of thermal treatment, however, this method is characterized by high heat and electricity input. Therefore, the interest to non-autoclaved aerated concrete increases due to its lower economical production costs.

2. Experimental program

In experimental studies Portland cement CEM I - 42,5R JSC “Ivano-Frankivskcement” with the following characteristics: specific surface S_{spec} = 350 m^2/kg; residue on the sieve № 008 – 1,1%; initial setting time - 3 h 10 min.; final setting time – 4 h 50 min., was used. Fly ash from Burshtynska thermal power station was used as a finely dispersed filler with the following properties: true density – 2,21 g/cm^3; bulk density -

870 kg/m^3; residue on sieve № 008 – 8,7 mass.%; chemical composition, mass.% : SiO_2 - 54; Al_2O_3 – 23,75; Fe_2O_3 + FeO – 13,8; MgO – 1,91; CaO – 4,98; SO_3 – 0,53; K_2O + Na_2O – 0,25. As supplementary cementitious materials there were used carbonate-containing wastes of sodium chloride processing and metakaolin with the following chemical composition, mass.%: carbonate-containing wastes (CW): SiO_2 – 1,8, Al_2O_3 -1,64, Fe_2O_3 – 0,54, CaO – 39,42 , MgO – 4,21, Na_2O – 6,42, K_2O – 6,57; metakaolin (MK): Al_2O_3 – 43,8; SiO_2 – 53,42; Fe_2O_3 – 0,75; TiO_2 – 0,58; CaO – 0,45. Physical and mechanical properties of cementitious systems and aerated concretes based on them were tested by standard test methods.

3. Results and discussion

The formation of highly porous structure of aerated concrete includes three stages: nucleation of a gas bubble, its growth in volume, stabilization of its dimensions and location. During all three stages the process of gas release has to correlate with changes of rheological characteristics of the system which is exposed to porosity.

An important technological feature of aerated concretes production aimed at providing the necessary average density and strength is design of optimal conditions for two processes that occur simultaneously: gas release and hardening of aerated concrete mix. It is important to correlate the speed of gas release with that of aerated concrete hardening.

Managing of these factors defines the formation of a porous structure with specified characteristics. Sometimes, hardening accelerators, $CaCl_2$ in particular, are used to boost the process of hardening of non-autoclaved aerated concretes. The study of the initial structure formation of binding compositions with the carbonate-containing wastes of sodium chloride processing and ions Cl^- revealed that the initial set of hardening of such composition constitutes 130 min, when for Portland cement CEM I - 42,5R it is 190 min. The final setting time for hardening of a binding composition with carbonate-containing wastes is 210 min, for Portland cement it is 290 min. Thus, the use of these admixtures accelerates the duration of binding composition hardening.

Conducted research has shown usage efficiency of additive cementitious materials for the regulation of plasticity strength of binding compositions (Fig. 1). It should be noted that the investigation of the impact of additive supplementary cementitious materials on values of plasticity strength of binding compositions was carried out without the use of the gas-forming component. Addition of mineral components into the structure of a binding composition causes acceleration of plasticity strength acquisition. Thus, Portland cement is characterized by plasticity strength of 250 Pa after 109 min, with the addition of 10 mass.% of metakaoline (MK) the duration of the same plasticity strength shortens to 105 min, of 10 mass.% of the carbonate-containing wastes of sodium chloride processing (CW) – to 100 min.

The study of the influence of additive supplementary cementitious materials on the strength of cement stone was carried out with W/C=0,41 which ensures getting cement paste with 190 mm Suttard cylinder flow which corresponds to reasonable conditions for the technology of non-autoclave aerate concrete manufacturing. Strength of cement stone based on Portland cement in 2 days of hardening is 29,1 MPa, when on the basis of a modified binding composition with addition of metakaolin in amount of 5 mass.% it is 27,1 MPa. With increase of metakaolin quantity by 10 and 15 mass.%,

strength of cement stone after 2 days of hardening reduces by 13,4% and 25,7% respectively. After 28 days of hardening, strength of cement stone based on Portland cement is 54,5 MPa, with addition of 5 and 10 mass.% of metakaoline it is 57,4 and 63,5 MPa respectively. Increase of metakaoline in binding composition by over 10 mass.% causes drop of cement stone strength during all terms of hardening.

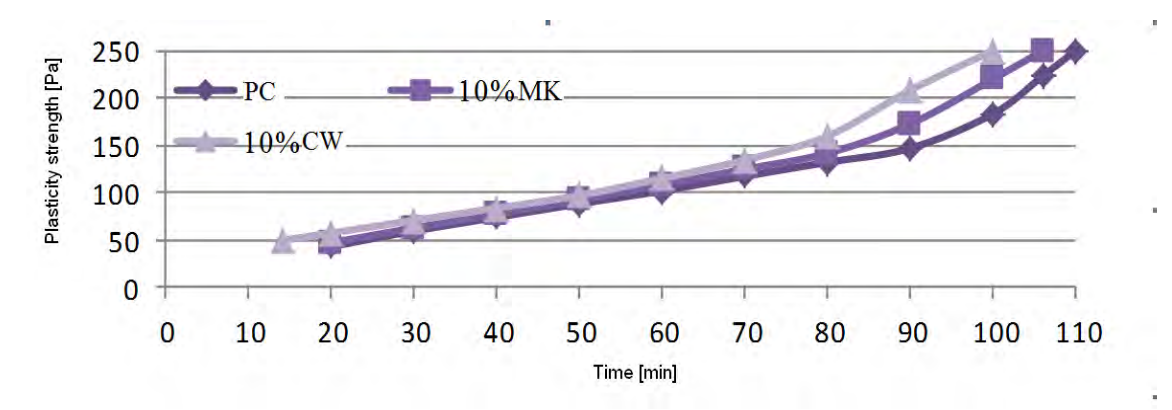


Fig. 1: Kinetics of plasticity strength increase in modified binding compositions

One of the most important ways for improvement of inter-pore partitions in non-autoclaved aerated concretes is the addition of new efficient finely dispersed anthropogenic products the usage of which does not demand pounding and grinding. The results of conducted experiments have shown that addition of the carbonate-containing wastes of sodium chloride processing to binding compositions in the amount of 10 mass.% causes increasing of cement stone strength during all hardening times. Thus, the strength of cement stone based on Portland cement with 10 mass.% of the carbonate-containing wastes of sodium chloride processing increases by 9,5%, 30,2%, 6,7% in 1, 7, 28 days of hardening respectively, compared to cement stone based on Portland cement.

Addition to binding compositions for aerated concretes supplementary cementitious materials causes changes of processes of the initial structure formation, phase composition, cement matrix microstructure. The study of the phase composition of cement stone based on Portland cement and modified binding composition with the carbonate-containing wastes of sodium chloride processing has proved that main crystalline hydrate phases are ettringite, portlandite and calcium carbonate. The degree of Portland cement hydration in 2 days of hardening constitutes 23,7% and with addition of the carbonate-containing wastes of sodium chloride processing it increases to 49,9% which conduces increase of hydration phases, compaction of inter-pore partition of aerated concrete and its strengthening.

To study peculiarities of hydration processes of modified binding compositions for aerated concretes, there were investigated model systems based on lime, metakaolin, carbonate-containing wastes of sodium chloride processing and aluminum paste which hardened under normal conditions and after heat curing (HC). According to the data gained from X-ray diffraction analysis on the diffraction pattern (Fig. 2) of the model system which contains $Ca(OH)_2$ and aluminum paste, lines of portlandite (d/n = 0,493; 0,263; 0,193 nm) and metastable hexagonal calcium aluminate hydrate Ca_4AH_{19} (d/n = 1,06; 0,532; 0,288 nm) are recorded after 4 hours of hardening under normal conditions.

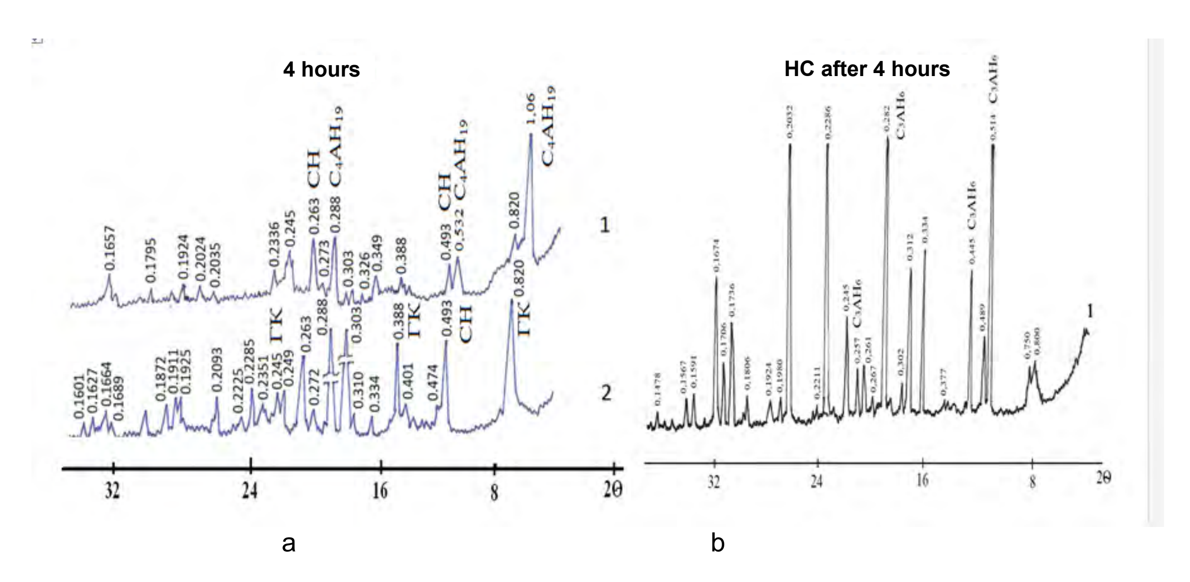


Fig. 2: Diffractogrames of model systems, hydrated under normal conditions (a) and after heat curing (b): 1 - " $Ca(OH)_2$ - aluminum paste"; 2 - "$Ca(OH)_2$ – metakaolin – aluminum paste"

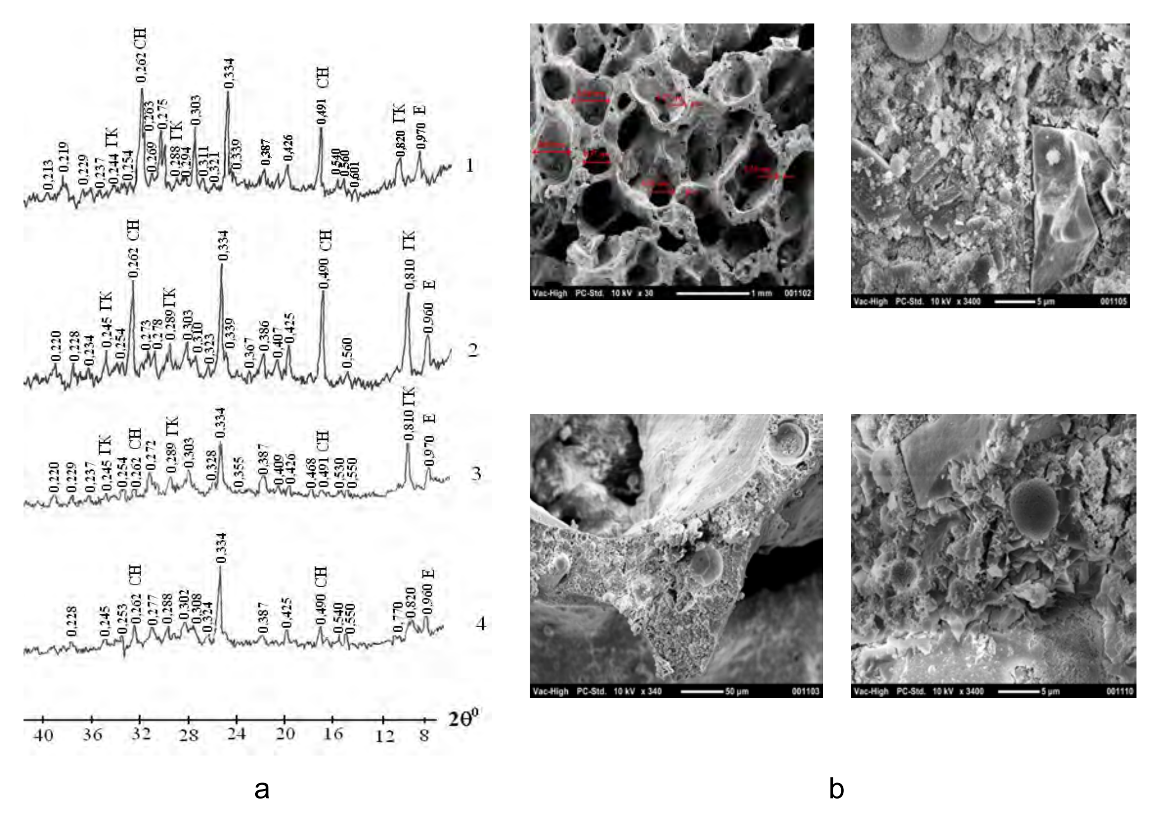
The following heat curing of the given model system causes conversion of metastable hexagonal hydrated calcium aluminate Ca_4AH_{19} into stable cubic calcium aluminate hydrate $3CaO·Al_2O_3·6H_2O$ (d/n = 0,257; 0,282; 0,445; 0,514 nm) with the change of hardening system volume. Addition to the composition the model system of metakaolin which contains active Al_2O_3 and SiO_2 ensures intensive binding $Ca(OH)_2$ with the creation of stable hexagonal calcium aluminate hydrate of hydrocalumite $Ca_4Al_2(OH)_{14}·6H_2O$ (d/n=0,820; 0,388; 0,288; 0,245 nm) which helps increase the strength of inter-pore partitions of aerated concrete. According to the data obtained from X-ray diffraction analysis, with addition of carbonate-containing wastes of sodium chloride processing as an additive supplementary cementitious material to the composition of the model system "$Ca(OH)_2$ – carbonate-containing wastes – aluminum paste" there are created stable hydrocarboaluminates $3CaO·Al_2O_3·CaCO_3·12H_2O$, the role of which in structure formation rises with time. Besides, X-ray diffraction patterns depict lines of calcium carbonate and portlandite.

Therefore, when addition metakaolin and carbonate-containing wastes of sodium chloride processing as additive supplementary cementitious materials to the binding composition for aerated concretes of non-autoclaved hardening, there are created conversionally stable hexagonal calcium aluminate hydrate of the hydrocalumite type $Ca_4Al_2(OH)_{14}·6H_2O$ and hydrocarboaluminates $3CaO·Al_2O_3·CaCO_3·12H_2O$ that ensure the compaction of inter-pore partitions of non-autoclave aerated concretes.

To define the influence of additive supplementary cementitious materials on the processes of gas-forming, the kinetics of swelling of aerated concrete mix based on modified binding compositions was studied. The experimental research has shown that the use of metakaolin as a mineral component causes increase of duration of aerated concrete massif growing from 21 min to 18 min without decrease of multiplicity of swelling, with the use of carbonate-containing wastes of sodium chloride processing this duration reduces from 21 to 13 min, multiplicity of swelling grows from 2,83 to 2,91. This shows the increase of gas permeability of aerated concrete mix based on the modified binding composition with containing of carbonate wastes.

The study of physical and chemical processes of structure forming of inter-pore partitions has shown (Fig. 3, a) that, in 28 days of hardening of aerated concrete based on Portland cement CEM I - 42,5R, the main crystalline phases are portlandite (d/n=0,490; 0,262 nm) and ettringite (d/n=0,960; 0,387 nm). When obtaining aerated concrete based on modified binding composition with carbonate-containing wastes, the diffraction maximum of new formations, which correspond to the lines of hydrocalumite (d/n=0,820; 0,288; 0,244 nm), are recorded on a diffraction pattern in as little as 2 days. During further hardening, intensity of these lines increases and lines of $Ca(OH)_2$ (d/n= 0,262; 0,490; nm) are very weak. That confirms high level of portlandite binding.

Due to the method of scanning electron microscopy, it was found (Fig. 3, b) that in the structure of inter-pore partitions of aerated concretes of non-autoclaved hardening based on the modified binding compositions which contain metakaolin, plate hexagonal crystals of hydrocalumite (HK) are observed. The presence of these crystals facilitates compaction of the construction of inter-pore partitions which causes increase in strength characterictics of ready-made products. The thickness of inter-pore partitions is 0,16 – 0,21 mm.



a b

Fig. 3: Diffractogrames (a) and the microstructure of inter-pore partitions (b) of aerated concrete based on modified binding composition with carbonate-containing waste, hydrated for 1-2; 2-7; 3-28 days; 4 – of aerated concrete based on CEM I - 42,5R, hydrated for 28 days

Electron microscopical investigations revealed (Fig. 4) that the characteristic feature of an inter-pore partition of aerated concrete based on modified binding composition with carbonate-containing waste of sodium chloride processing is its dense structure

created by amorphous CSH-phase, reinforced with ettringite crystals and plate hexagonal crystals of hydrocarboaluminates. This is proved with the data obtained from the microprobe X-ray spectrum analysis.

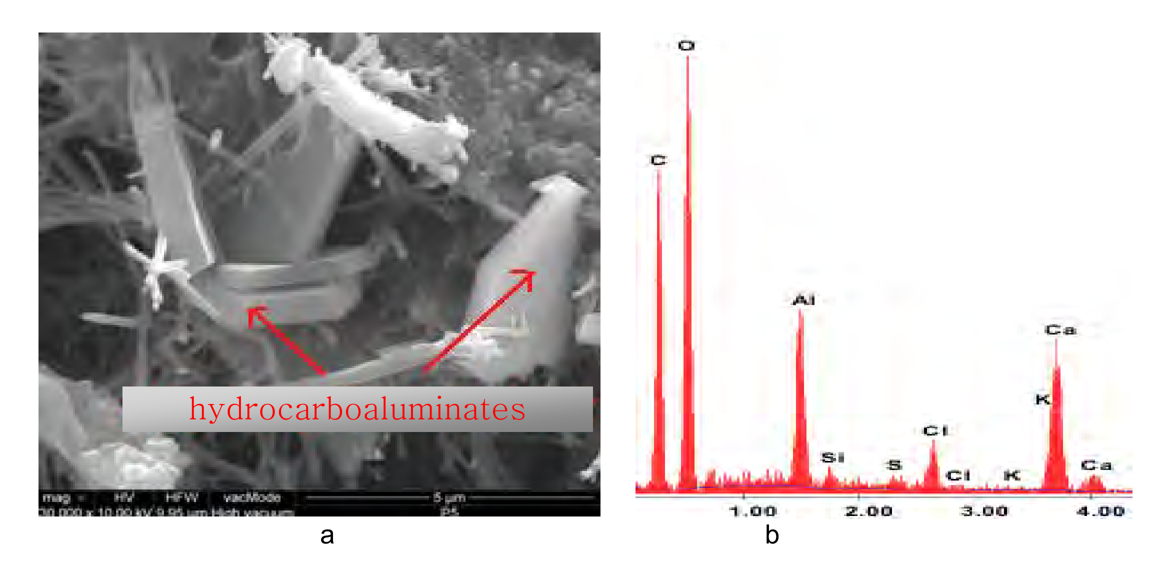


Fig. 4: Microstructure (a) and EDX spectrum (b) of an inter-pore partition of aerated concrete based on the modified binding composition with containg of carbonate wastes

The study of porous structure of aerated concrete with the help of optical microscopy has revealed that, in the use CEM I - 42,5R as binding Portland cement, pores with the size of 1,1-2,2 mm are prevailing and their quantity constitutes 61%. When modified binding composition with containing of carbonate wastes is applied, it is observed that the quantity of pores with the size 0,2-1,0 mm increases from 23,5% to 76,4%.

Traditional disadvantages of aerated concretes are, as a rule, low resistance to tensile stress, higher fragility, insignificant tension strength in bending, reduced crack resistance. Because of these drawbacks products can get chips and cracks in the process of both manufacturing and transportation or assembling. One of the ways to overcome above mentioned cons as well as to increase strength and optimize a structure is application of materials and substances able to create structural reinforcing framework of aerated concrete massif, that is to reinforce inter-pore partitions the strength of which defines the strength of the whole material. Therefore, to improve quality indicators of non-autoclaved aerated concretes based on modified binding compositions, polypropylene fibers were added into the composition. Analysis of results obtained from the experimental research of polypropylene fiber influence on the strength characteristics of aerated concrete based on modified binding compositions, have proved that addition a reinforcing element to the composition of non-autoclaved aerated concrete enables increasing of its compressive strength. Addition of polypropylene fiber increases the strength of aerated concrete based on modified binding composition which contains metakaolin from 1,5 MPa to 2,2 MPa, with corbonate-containing wastes of sodium chloride processing – from 2,2 MPa to 2,7 MPa.

The study of shrinkage deformation has shown that after 28 days of hardening aerated concrete based on Portland cement is characterized by the amount of shrinkage

3,60 mm/m, on the basis of modified binding compositions which contain metakaolin – 2,86 mm/m, carbonate-containing wastes of sodium chloride processing – 2,78 mm/m. Addition of reinforcing component to the composition of non-autoclaved aerated concrete reduces the amount of shrinkage to 2,44 mm/m and 2,37 mm/m for aerated concrete based on modified binding compositions which contain metakaolin and carbonate-containing wastes of sodium chloride processing respectively.

4. Conclusions

The using of carbonate-containing wastes of sodium chloride processing, on one hand, has a positive ecological effect as wastes are recycled; and, on the other hand, it has economic and technical effects.

Addition 10 mass.% of carbonate-containing wastes into binding composition provides increase of cement stone early strength as well as that of later terms of hardening.

Aerated concretes containing carbonate wastes of sodium chloride processing have better ability to retain gas, the evidence of which is shortening the time of aerated concrete mix growth from 21 min to 12-14 min and increasing multiplicity of swelling by 5%.

Addition of reinforcing components into the composition of aerated concretes, polypropylene fiber, in particular, improves the strength characteristics of aerated concretes.

The aerated concrete based on the modified binding composition containing a supplementary cementitious material that of carbonate-containing waste and reinforced with polypropylene fibers is characterized by the compressive strength of 2,7 MPa with the density of 650 kg/m^3 after 28 days of hardening. The thickness of partitions between pores is 0,16 – 0,21 mm, and the number of pores with the size 0,2-1,0 mm is 76,4%.

References

[1] Саницький М. А. Енергозберігаючі технології в будівництві: навч. посібник / М. А. Саницький, О. Р. Позняк, У. Д. Марущак. – Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2013. – 236 с. [In Ukrainian: Sanytsky M., Poznyak O., Marushchak U. Energy Saving Technologies in Building. Lviv. Lviv Polytechnic Publishing House].

[2] Кривенко П. В. Цементи з високим вмістом мінеральних домішок природного і техногенного походження / П. В. Кривенко, О. М. Петропавловський, О. Г. Гелевера // Будівництво України. – 2006. – № 1. – С. 39–45. [In Ukrainian: Kryvenko P., Petropavlovskyy O., Gelevera O. Cement With a High Content of Mineral Supplements of Natural and Anthropogenic Origin. *Construction of Ukraine,* 1 (2006)].

[3] Narayanan N., Ramamurthy K. Structure and Properties of Aerated Concrete: a review // *Cement & Concrete Composites*, 22 (2000). P. 321-329.

[4] Захарченко П. В. Покращення пороутворючої здатності газобетонної суміші за рахунок використання відходів промисловості / П. В. Захарченко, Н. О. Щербина, Т. Д. Приходько // Науково-технічний збірник «Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка» . – К. : ДП НДІБМВ, 2007. – №25. – С. 46–47. [In Ukrainian: Zaharchenko P., Scherbyna N., Prykhodko T. Improving of porosity creation capabilities of aerated concrete mix through the use of industrial wastes. Scientific-technical collection „Construction materials and sanitary equipment“. Kyiv].

[5] Сердюк В. Р. Мінеральні та хімічні добавки в технології газобетонів / В. Р. Сердюк, О. О. Міщенко // Сборник Строительные материалы, изделия и санитарная техника – 2011. – №39. – С. 141–146. [In Ukrainian: Serduk V., Mishchenko A. Mineral and chemical supplements in the technology of aerated concretes. *Construction materials, products and sanitary equipment*, 39 (2011)]

[6] Лаповская С. Д. Ячеистые фибробетоны – композиционные материалы для строительства / С. Д. Лаповская, Т. Н. Волошина // Збірник Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка. – 2009. - №32. – С. 25-29. [In Russian: Lapovskaya S. Aerated fibrous concrete as composite materials for construction. *Construction materials and sanitary equipment*, 32 (2009)].

[7] Tanacan L., Ersoy H., Arpacıoglu U. Effect of high temperature and cooling conditions on aerated concrete properties // *Construction and Building Materials*, 23 (2009). – P. 1240–1248.

[8] Karakurt C., Kurama H., Topcu B. Utilization of natural zeolite in aerated concrete production // *Cement & Concrete Composites*, 32 (2010) 1–8.

[9] Just A., Middendorf B. Microstructure of high-strength foam concrete // *Materials Characterization,* 60 (2009)741– 748.

[10] Kearsley E.P., Wainwright P.J. The effect of porosity on the strength of foamed concrete // *Cement and Concrete Research,* 32 (2002) 233–239.

Authors:

Ph.D., assoc. prof., Oksana Poznyak pozniak@ukr.net
Lviv Polytechnic National University,
Institute of Civil and Environmental Engineering.
S.Bandera Str., 12
79013 Lviv, Ukraine

Ph.D., Andryy Melnyk melnyk.a@ukr.net
Lviv Polytechnic National University,
Institute of Civil and Environmental Engineering.
S.Bandera Str., 12
79013 Lviv, Ukraine

Ph.D., assoc. prof., Roman Soltysik roman-soltysik@rambler.ru
Lviv Polytechnic National University,
Institute of Power Engineering and Control Systems
S.Bandera Str., 12
79013 Lviv, Ukraine

Voinitchi R., Voinitchi C.-D., Badanoiu A.

CORRELATIONS BETWEEN STRUCTURE AND PROPERTIES OF PERVIOUS CONCRETE

1. Introduction

Pervious concrete, also known as no-fines concrete or porous concrete, is a special type of concrete with a high porosity used for concrete flatwork applications that allows water from precipitation and other sources to pass directly through, allowing groundwater recharge. Pervious concrete is made using mainly large (coarse) aggregates with little to no fine aggregates [1].

In this study are presented correlations between grain size distribution of aggregate and the structure, permeability and compressive strength of resulted pervious concrete.

2. Experimental program

2.1. Raw materials

Type I 42.5N Portland Cement and round river aggregate were used for the preparation of pervious concrete mixtures. The combined aggregates, 4/8 mm and 8/16 mm particles, were chosen to prepare the mixtures. Two single-sized natural river aggregate (8/16 mm, which passed 16 mm sieve but retained on 8 mm sieve, and 4/8 mm, which passed 8 mm sieve but retained on 4 mm sieve) were used as coarse aggregate. The apparent density of coarse aggregate is presented in Table 1 and was determined by the method described in European Norm EN 1097-6 [2].

Tab.1: Apparent density of natural river aggregate

Aggregate fraction	Apparent density (kg/m^3)
4/8 mm	2635
8/16 mm	2638

2.2. Experimental process

The aggregates were mixed in different proportions varying with 10% (Table 2 and figure 1). The water permeability coefficient of aggregate mixtures was determined using the equipment presented in figure 2. Bulk density was determined for each mixture of aggregates according EN 1097-3 [3] and voids content based on particle density determined according EN 1097-6 [2].

Pervious concrete was produced by mixing water, cement, and graded coarse aggregate (Table 2). A total of 11 pervious concrete mixtures (two samples from each mixture) were prepared and tested. The mixes were prepared using a machine mixer and were demolded after 24 hours, and they were kept in water at 20 degrees Celsius.

Bulk density and void content were determined also for pervious concretes according to EN 1097-3 [3].

Cylinders with 100 mm (diameter) x 100 mm (height) prepared with the pervious concrete mixtures (tab.2) were used for the assessment of compressive strength (after 7 days and 28 days of curing) and water permeability - determined after the age of 28

days. Compressive strength was determined according to EN 12504-1 [4] using correction coefficients for height to diameter ration from Romanian Norms NP-137 [5]. Permeability coefficient of pervious concrete was determined using the same equipment (fig.2) provided with a lateral sealing system for concrete cylinder.

Tab. 2: Pervious concrete mix design

Mix	Aggregate 8/16 mm (kg/m^3)	Aggregate 4/8 mm (kg/m^3)	Cement- (kg/m^3)	Water (l/m^3)	Water to cement ratio w/c
100S$_1$	1563	0	150	42	0.28
90S$_1$-10S$_2$	1445	160	150	42	0.28
80S$_1$-20S$_2$	1620	325	150	42	0.28
70S$_1$-30S$_2$	1150	490	150	42	0.28
60S$_1$-40S$_2$	995	660	150	42	0.28
50S$_1$-50S$_2$	813	813	150	42	0.28
40S$_1$.60S$_2$	650	975	150	42	0.28
30S$_1$-70S$_2$	475	1120	150	42	0.28
20S$_1$-80S$_2$	320	1260	150	42	0.28
10S$_1$-90S$_2$	160	1420	150	42	0.28
100S$_2$	0	1575	150	42	0.28

S1 – 8/16 mm aggregate

S2 – 4/8 mm aggregate



Figure 1. Round river aggregate mixtures

The permeability coefficient was determined using Darcy Law [6].

$$k = \frac{Q \cdot h}{S \cdot \Delta l}$$, where:

k – permeability coefficient;

Q – volume of water which pass through the specimen in 1 minute;

h – sample height;

S – sample area;

∆l – difference of water head;

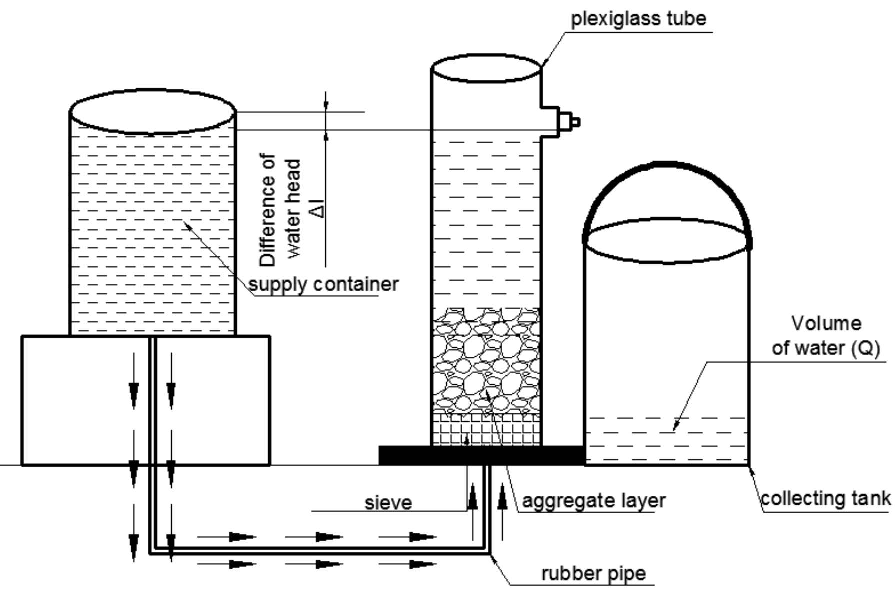


Figure 2. Set-up test for assessment of permeability coefficient for aggregates/pervious concrete

3. Results and discussions

3.1. Permeability of aggregate mixtures and pervious concretes

The results of permeability tests for aggregate mixtures and corresponding pervious concretes are summarized in table 3.

Tab. 3: Results of permeability test, bulk density and void content

Indicative	Permeability coefficient of aggregates k_{agg}	Permeability coefficient of pervious concrete k_{con}	k_{agg} /k_{conc}	Bulk density of aggregates ρ_{bagg} (kg/m^3)	Bulk density of pervious concrete ρ_{bcon} (kg/m^3)	Void content of aggregates V_{cagg} (%)	Void content of pervious concrete V_{ccon} (%)
100S$_1$	0.028	0.026	0.93	1563	1857	40.7	31.5
90S$_1$-10S$_2$	0.027	0.026	0.95	1605	1874	39.1	29.9
80S$_1$-20S$_2$	0.026	0.026	0.97	1620	1891	38.6	29.4
70S$_1$-30S$_2$	0.025	0.024	0.96	1642	1916	37.7	28.5
60S$_1$-40S$_2$	0.023	0.022	0.93	1656	1944	37.2	28.0
50S$_1$-50S$_2$	0.023	0.020	0.87	1626	1862	38.3	29.1
40S$_1$.60S$_2$	0.022	0.020	0.92	1624	1893	38.4	29.2
30S$_1$-70S$_2$	0.024	0.022	0.91	1592	1834	39.6	30.4
20S$_1$-80S$_2$	0.024	0.023	0.95	1588	1791	39.7	30.5
10S$_1$-90S$_2$	0.025	0.023	0.94	1579	1735	40.1	30.9
100S$_2$	0.025	0.024	0.96	1575	1679	40.3	31.1

The average value of k_{agg}/k_{conc} ratio is 0.94 and seems to be a good approximation which can be used for composition design of pervious concrete based on permeability coefficient of aggregate mix for a specified dosage. Roughly, a

correlation between permeability coefficient and void content could be observed but, no relation could be established.

The data presented in fig. 3. show a similar evolution of permeability coefficient for aggregate mixtures and corresponding pervious concretes vs. coarse aggregate (8/16 mm) dosage. This suggests that is possible to design pervious concretes with a prescribed permeability value, using as imput values the results obtained in permeability test of aggregate mix and applying a correction coefficient which depends on cement paste content.

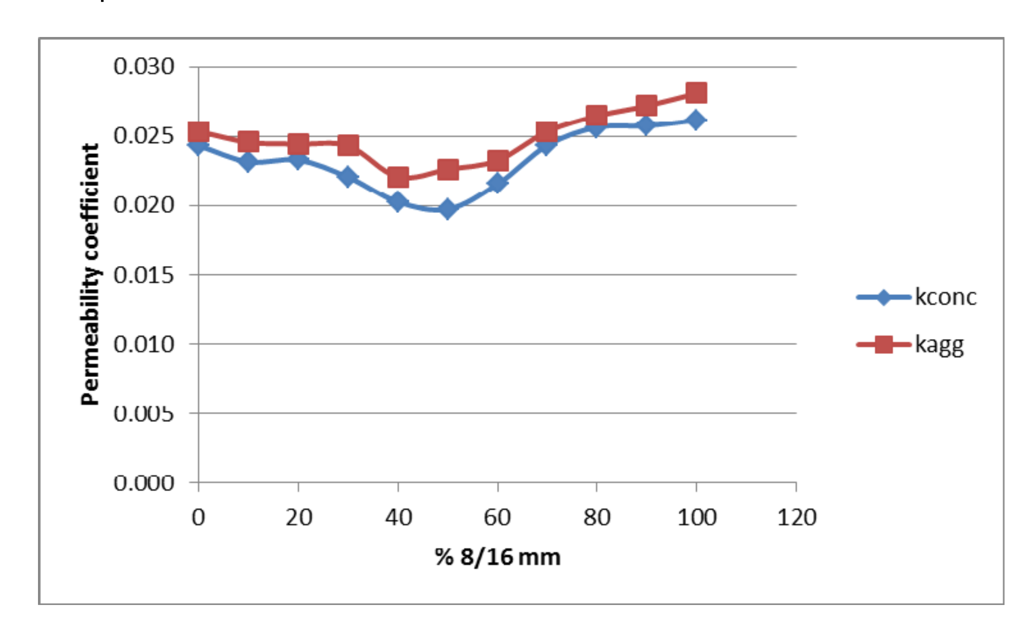


Figure 3. Permeability coefficient vs. 8/16 mm particle content
k_{conc} – permeability coefficient of pervious concretes;
k_{agg} – permeability coefficient of aggregate mixtures

3.2. Compressive strength of pervious concretes

The results of the 7-days and 28-days compressive strength tests are summarized in table 4.

Before compression testing, the cylinders (fig.4) were capped using a sulfur capping compound.



Figure 4. Pervious concrete cores made with 100% 8/16 mm aggregate, before capping

Tab. 4: Results of compressive strength at 7 days and 28 days

Indicative	Compressive strength at 7 days $f_{c,\ car7}$ (N/mm²)	Compressive strength at 28 days $f_{c,\ car28}$ (N/mm²)
$100S_1$	4.0	5.3
$90S_1$-$10S_2$	4.0	5.4
$80S_1$-$20S_2$	5.2	6.5
$70S_1$-$30S_2$	7.1	8.1
$60S_1$-$40S_2$	8.1	8.4
$50S_1$-$50S_2$	8.2	8.7
$40S_1$-$60S_2$	8.4	10.7
$30S_1$-$70S_2$	6.6	8.0
$20S_1$-$80S_2$	5.6	6.7
$10S_1$-$90S_2$	5.4	6.4
$100S_2$	5.4	5.5

For a cement content of 150 kg/m^3 and a water to cement ratio of 0.28 the average value of compressive strengths is about 6 MPa for compositions containing 0-20 % and 80-100% aggregate fraction 8/16 mm and about 8 MPa for compositions containing 30-70 % aggregate fraction 8/16 mm. Tests are in course in order to establish a correlation between compressive strength of pervious concrete and granular composition of aggregate with respect to cement dosage.

4. Conclusions

The results presented in this paper show a correlation between the permeability coefficients assessed on aggregate mixture and pervious concrete made with them. This suggests that is possible to design pervious concretes with a prescribed permeability value, using as imput values the results obtained in permeability test of aggregate mix and applying a correction coefficient which depends on cement paste content.

A correlation between compressive strength values and granular composition of aggregates was also noticed, and this can be also used in pervious concrete design.

Acknowledgments

The results presented in this article were obtained with support of the Ministry of European Funds through the Sectorial Operational Program Human Resources Development 2007-2013, Contract no. POSDRU / 159 / 1.5 / S / 134398.

References

1. Milani S. Sumanasooriya, Narayanan Neithalath, Pore structure features of pervious concretes proportioned for desired porosities and their performance prediction, Cement & Concrete Composites 33 (2011) 778–787.
2. EN 1097-6 - Tests for mechanical and physical properties of aggregates - Part 6: Determination of particle density and water absorption.
3. EN 1097-3 - Test for mechanical and physical properties of aggregates. Part 3: Determination of loose bulk density and voids.
4. EN 12504-1 - Testing concrete in structures - Part 1: Cored specimens - Taking, examining and testing in compression.
5. NP-137 - Standard on the evaluation of in-situ concrete strength in existing buildings.
6. R. Sri Ravindrarajah, A. Yukari, Environmentally friendly pervious concrete for sustainable construction, 35th Conference on OUR WORLD IN CONCRETE & STRUCTURES: 25 – 27 August 2010, Singapore.

Authors:

Ing. Radu VOINITCHI
radu_voinitchi@yahoo.com

University Politehnica Bucharest
Str.Gh. Polizu No.1-6
Bucharest ROMANIA

Ass.Prof.Dr.Ing. C.D.VOINITCHI
voinitchi65@yahoo.com

Technical University of Constructions Bucharest
ROMANIA

Prof.Dr.Ing. Alina BADANOIU
alina.badanoiu@upb.ro

University Politehnica Bucharest
Str.Gh. Polizu No.1-6
Bucharest ROMANIA

Sivkov S. P., Kudysheva I. C.

Ammonia emission from cement concretes

Indroduction

The problem of "ammonium apartments" or "ammonium houses" remains today is still relevant. Periodically in the media appeared reports that recently made or renovated flats or houses there is a smell of ammonia.

In its physiological action on the human body ammonia refers to a group of substances with suffocating and neurotropic actions, which cause irritation of the mucous membranes of the eyes, nose and throat. In chronic intoxication with gaseous ammonia observed headaches, disorders of metabolism, lowering blood pressure, neurasthenia, chronic inflammatory diseases of the upper respiratory tract, depression of the immune system and hematopoiesis.

The smell of ammonia in the air is felt at a concentration of more than 0,1 – 0,5 mg/m^3. The maximum permissible concentration (MPC) of ammonia in the air of premises is not established, however, average daily MPC of ammonia in ambient air of settlements in accordance with Russian norms should not exceed 0,04 mg/m^3, which is almost ten times below the threshold of its organoleptic detection. Therefore, without carrying out special studies we cannot detect whether there is ammonia in the air of the room or not. However, spot measurements made in Russia and China, showed that in almost all newly constructed apartments concentration of ammonia exceeds the MPC [1]. The problems of the ammonia emission from concrete occurs and in the foreign practice of construction [2]. It was suggested that the source of emission of ammonia are the mortars and concretes based on Portland cement.

After a long discussion the cause of the emission of ammonia from freshly prepared concrete were considered nitrogen-containing chemical additives used in the composition of concrete mixtures.

The modern additives in concrete represent a multicomponent mixture, including substances of organic and inorganic origin. Many companies put on the market the additives under the commercial name, without indicating of their specific chemical composition. Among them under suspicion primarily are additives, containing nitrogen in an oxidation state of minus 3 (as in ammonia):

– sulfonated melamine formaldehyde plasticizers;

– amino acids $R_1(NH_2)R_2COOH$ – regulators of hardening;

– amides of carboxylic acids R_3CONH_2, including carbamide (urea) $CO(NH_2)_2$ – antifreeze and hardening accelerators;

– nitrogen-containing biocide additives, etc.

Indeed, in highly alkaline environment of hardening concrete such additives can be subjected to hydrolysis with the formation of ammonium hydroxide NH_4OH or $NH_3 \cdot H_2O$

that after evaporation or chemical binding of water, gives ammonia gas NH3. However, the rate of hydrolysis of the aforementioned additives is very low. For example, the first patents on the use of carbamide (urea) as an accelerator of hardening of cement appeared in the US in the late fifties of the last century, however, reports that this additive is decomposed in the hardening cement with the formation of ammonia was not published. It is possible that the rate of hydrolysis of such additives can increase in the presence of catalytic impurities contained in the Portland cement or when combined with other additives of organic or inorganic nature, however, this assumption requires special study.

It must be reiterated that the emission of ammonia from concrete should be expected to give only the use of additives containing nitrogen in the oxidation state of – 3. When using chemical additives for concrete mixtures containing nitrogen in the oxidation state + 3 or + 5 – nitrites or nitrates – emission of ammonia does not occur because the concrete does not contain substances that can restore the nitrogen from oxidized forms.

Several researchers have shown that ammonia can be released from concrete that do not contain any chemical additives [3].

If the emission of ammonia was observed during hydration of cement – sand mixtures, one possible reason for this phenomenon may be the contamination of sand by ammonium salts – fertilizers or de-icing reagents.

If the emission of ammonia is observed in the hydration of pure cement paste, then the possible reasons could be:

– use as cement grinding aids an additives on the basis of alkanolamines – triethanolamine, triisopropanolamine or, more rarely, diethanolamine. The alkanolamines are stables in the alkaline environment of hardening cement, however, as in the case of carbamide, it can be assumed that the rate of hydrolysis with the release of the ammonium ion increases due to presence in the cement of any impurities having a catalytic effect on the hydrolysis process.

– use as mineral additives in the production of cement a fresh fly ash of thermal power plants equipped with systems to reduce the emissions of nitrogen oxides NOx (SCR or NSCR). Such fly ash can contain a certain amount of adsorbed ammonia or urea in its composition.

– use as a minor component of cement the dust of electrostatic filters of rotary kilns at high content of ammonium ion in the raw materials composition. Due to phenomenon of circulation of volatile compounds the accumulation of the ammonium-content component in the composition of collected dust becomes possible; the introduction of such dust in cement inevitably lead to a release of ammonia during hydration of cements.

Our research has allowed to establish an another cause of the ammonia formation during hydration of pure cements, not containing any grinding aids or other additives of organic or mineral origin. The previously unknown phenomenon in cement chemistry was discovered: the formation of a more or less amount of the ammonium ion is observed at hydration of any cement. When using blending cements, the concentration

of ammonium ion in solution, as a rule, decreases, which indicates that its source is the clinker component of cement.

Experimental

A technique for measuring the concentration of the ammonium ion in the liquid phase in the process of hydration and hardening of cement was developed. The study was subjected cements, hydrated in suspension when the ratio W/C = 5. The concentration of NH_4^+ in the liquid phase was determined by method colorimetric using Nessler's reagent $K_2[HgI_4]\cdot 2H_2O$ formed yellow complex with ammonium ion.

Results and discussion

For explanation of this phenomenon we have proposed a hypothesis according to which ammonia is formed due to the hydrolysis of iron nitrides Fe2N, Fe4N or Fe8N. In turn, iron nitrides are formed as a result of process disruption during the burning of Portland cement clinker in the presence of reducing agents – carbon or carbon monoxide from the fuel.

During the burning of Portland cement clinker under reducing conditions in the presence of carbon or carbon monoxide the decomposition of the mineral C4AF is observed:

$$2\,C_4AF + C \rightarrow 2\,C_3A + 2\,CaO_{lib.} + 4\,FeO + CO_2 \quad (1)$$
$$C_4AF + CO \rightarrow C_3A + CaO_{lib.} + 2\,FeO + CO_2 \quad (2)$$

In reducing conditions, the iron oxide interacts with atmospheric nitrogen with the formation of iron nitrides:

$$4\,FeO + 2\,C + N_2 \rightarrow 2\,Fe_2N + 2\,CO_2 \quad (3)$$
$$4\,FeO + 4\,CO + N_2 \rightarrow 2\,Fe_2N + 4\,CO_2 \quad (4)$$
$$8\,FeO + 4\,C + N_2 \rightarrow 2\,Fe_4N + 4\,CO_2 \quad (5)$$
$$8\,FeO + 8\,CO + N_2 \rightarrow 2\,Fe_4N + 8\,CO_2 \quad (6)$$
$$16\,FeO + 8\,C + N_2 \rightarrow 2\,Fe_8N + 8\,CO_2 \quad (7)$$
$$16\,FeO + 16\,CO + N_2 \rightarrow 2\,Fe_8N + 16\,CO_2 \quad (8)$$

The possibility of formation of iron nitrides during burning or cooling of Portland cement clinker in a reducing atmosphere in the presence of nitrogen is confirmed by results of the calculation of the change of Gibbs Free Energy ΔG^0_T of chemical reactions 3 – 8 (Tab. 1).

From the point of view of thermodynamics the chemical reaction is spontaneous if its change of Gibbs Free Energy ΔG^0_T is negative. Analysis of the data presented in Tab. 1, indicates the possibility of formation of iron nitrides Fe_4N – Fe_8N in the presence of carbon at temperatures above 750 – 800 °C, and in the presence of carbon monoxide the iron nitrides Fe_2N – Fe_8N can be formed and at temperatures below 260 – 600 °C.

Tab.1:
Change of Gibbs Free Energy ΔG^0_T of reactions of iron nitrides formation

Reaction	ΔG^0_T of reactions, KJ/mol, at temperature, °C						
	0	100	200	400	600	800	1000
3	320,2	301,7	283,3	246,4	209,4	172,5	135,6
4	- 41,1	- 25,1	- 9,1	23,0	55,1	87,2	119,3
5	382,6	334,1	286,1	190,1	94,1	- 1,9	- 98,0
6	- 116,3	- 94,1	- 71,9	- 27,6	16,7	61,1	105,4
7	769,2	667,0	564,8	360,4	156,0	- 48,4	- 252,8
8	- 227,7	- 189,5	- 151,3	- 75,0	1,4	77,7	154,0

In the presence of moisture and oxygen the iron nitrides are unstable and rapidly undergo oxidative hydrolysis with the formation of ammonia hydroxide NH_4OH or $NH_3{\cdot}H_2O$:

$$4\ Fe_2N + 22H_2O + 3O_2 \rightarrow 8Fe(OH)_3 + 4NH_4OH \quad (9)$$
$$4\ Fe_4N + 34H_2O + 9O_2 \rightarrow 16Fe(OH)_3 + 4NH_4OH \quad (10)$$
$$4\ Fe_8N + 58H_2O + 21O_2 \rightarrow 32Fe(OH)_3 + 4NH_4OH \quad (11)$$

The change of Gibbs Free Energy ΔG^0_T of chemical reactions 9 – 11 in the temperature range 0 – 100 °C is negative, which indicates the possibility of their occurrence.

The experimental verification of the proposed hypotheses was carried out by burning of a mixture of Portland cement clinker with finely ground charcoal (0,5 – 1,0 wt.%) in a laboratory tubular furnace in nitrogen flow at the temperatures from 800 to 1200 °C. The formation of iron nitrides Fe_2N – Fe_4N in clinker was founded by x-ray diffraction method of (peaks at d = 3,36, 2,41, 2,19 and 1.63 Å for Fe_2N and d = 2,93, 2,19 and of 1.70 Å for Fe_4N). The cement obtained by grinding processed by a similar manner clinker, demonstrated upon hydration the liberation of the ammonium ion to the liquid phase in quantities of 25 – 100 times greater than in the cement on the basis of the original clinker.

Obligatory condition of hydrolysis of iron nitrides is the presence of oxygen or another oxidant in the composition of cement mortar. Probably why more noticeable ammonia emission from concrete observed during construction in the winter, when the liquid phase of concrete mixtures dissolves more oxygen at low temperatures, or the antifreeze air-entraining additions were used in the concrete production.

The chemical additives – oxidants intensify the hydrolysis of nitrides, but the reducing agents significantly reduces the reaction rate. The introduction into the mixing water an oxidant $KMnO_4$ or $K_2Cr_2O_7$ in an amount of 0,005 mol/l, the concentration of NH_4^+ in the liquid phase through 60 minutes of hydration was 26,4 – 38,1 mg·ion/l, and with the introduction of a reducing agent ($Na_2S_2O_3$) in similar conditions of formation of appreciable quantities of ion NH_4^+ was not observed.

Conclusions

Thus, the reasons of ammonia emission from Portland cement concrete, in our opinion, can be (in decreasing order of likelihood):

– use of Portland cement, obtained on the basis of clinker with a high content of iron nitrides;

– utilization of the substances containing ammonium ion in the manufacture of cement or concrete;

– use as additives to cement or concrete of an organic compounds containing nitrogen in the oxidation state of minus 3 – amines and amides.

References

[1] Pukharenko, J.V., Mironov, A.M., Shimanov, V.N., Cherevko, S.A., Pukharenko, O.J.: *Emission of ammonia from concrete constructions and techniques for its reducing*, StrojPROFI (2013) 1, P. 22-27

[2] Bai, Z., Dong, Y., Wang, Z., Zhu, T.: *Emission of ammonia from indoor concrete wall and assessment of human exposure*, Environment International 32 (2006), 3, P. 303-311

[3] Shimanov, V.N.: *The problem of emission of ammonia from concrete structures*, Modern problems of science and education (2012) 5, http://www.science-education.ru/105-7025

Autors:

Dr. Sergey P. Sivkov sivkov@rctu.ru
D.Mendeleyev University
of Chemical Technology of Russia
Miusskaja sq., 9
125047 A-47 Moscow

Irina Kudysheva
D.Mendeleyev University
of Chemical Technology of Russia
Miusskaja sq., 9
125047 A-47 Moscow

**Mazmanyan S.V., Safaryan A.M., IsrayelyanV.R.,
Papyan G.B., Gharibyan H.R**

CONCRETE NEW GENERATION OF LOW CEMENT CONSUMPTION

Abstract:
The results of determining physical-technical properties of a new generation of concretes with low specific cement consumption per strength unit C_R^{sp}, kg/MPa are presented in this work. It is evident that new generation concretes are not only high strength and super-high strength ones, but also general purpose concretes with the strength performance of Class V15-V40 with specific cement consumption per unit of compression strength C_{Rcs}^{sp} equal to 3-5 kg/MPa. To achieve such technical and economic criteria, it is necessary to optimize the composition of reological matrices in the concrete.

Keywords: *high strength, concrete, general purpose concrete, new generation concrete, superplasticizer, stone powder, specific cement consumption per unit strength.*

At the turn of the third millennium, three major revolutionary achievements in concrete engineering and technology were gained, which enabled high quality blended concretes with the strength of 150÷200 MPa to be obtained. They included the use of fiber, super- (SP) and hyper-plasticizer (HP), glassy silica fume (SF) and waste Artik tuff (WArT). The most important of them should, in our opinion, be attributed to highly effective hyper-plasticizer on the carboxylate basis. This invention can be considered as predominanting for concretes free of SF, WAT and fiber if we change their formulation: to significantly increase the number of dispersed mineral phase by replacing ground rocks and very fine quartz sand of fraction 0,1-0,5÷0,16-0,63 mm instead of medium or coarse sand and gravel. In regard to this, we consider that the fourth revolutionary achievement is the use of highly-dispersed components, wich significantly enhances the effect of SP and HP and forms highly liquefield reological matrix in the concrete with yield strength with minimum water content. From this perspective, reological-and-technological proporties are the basis for obtaining powder concrete (PC) and crushed stone concretes (CrSC) of new generation [1], which incclude selfsealing ones, with a compressive strength ranging from 20÷150 MPa and low specific cement consuption per unit strength C^{sp} ranging from 3÷5 kg/MPa.

These types of concrete, made from the use of reactive-powder (RP) matrix by partial replacement of finely dispersed ground sand with silica fume/micro silica and waste Artik tuff (WAT) in an amount of 10÷20% by weight of cement can indrease in the strenght by 10÷30% and bring it to the level of a special super-high strength of 180÷200 MPa. Currently, 98% concretes produced have grades of up to M500 and specific consumption C^{sp} of 8÷12 kg/MPa.

Particularly high strength concretes are not yet in demand. We do not build long-span bridges, skyscrapers 500÷800 m in height, oil and gas platforms on the offshore, etc. However, concretes with fiber can be used for the manufacture of thin-walled pipes, rings, heating trays, elevator shafts, road slabs, etc. with a reduction in the amount of

concrete in structures by 2,5÷3 times. The transition to construction of special high strength concrete is a global prospect of constructions. Reducing the volume of concrete in structures by 3÷4 times is an economical breakthrough not only in the production of concrete but also in the following sectors of industry:

- Interregional, regional and intrafactory rail and truck transport, wich reduces the transportation of raw material and finished products by 2÷3 times;
- Cement and mining industry which provides raw materials for concrete production;
- Other energy- and fuel-consuming factories;
- Moreover, it helps to reduce the environmental pollution and maintains the required ecological conditions in the regions.

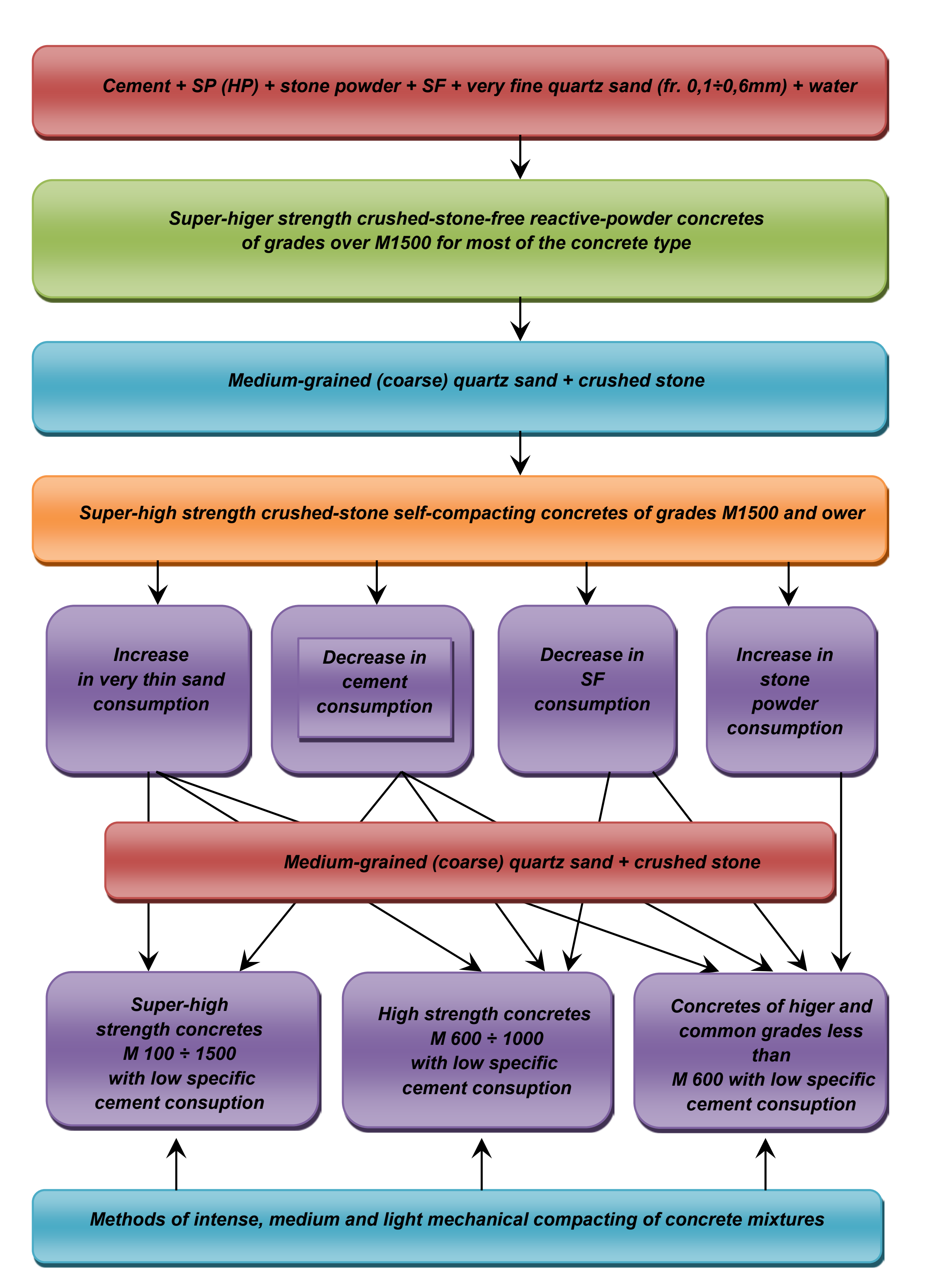


Fig. 1. The concept of producing composition of highly effective concretes

But these economical effects are possible with the implementation of high technology and application of special high-strength concretes in construction. As for now, we suggest the concept of forming compositions of highly effective concretes by transferring the basic principles of creating high-strength, low-shrinkage concretes of grades above M 1500 anto the common low cement concretes with low specific cement

consuption. Fig. 1. shows the transformation of the matrix formulation of the finely dispersed rheological matrix for crushed stone concretes of grades M 1500 and more to matrices of concretes with the strength 20 ÷ 150 MPa.
Table 1 shows the compositions of concrete grades M 300 ÷ M 400. In addition to the rheological technology (engineering) indices of concrete mixtures, conventional reological criteria are presented that define a discrete arrangement of the particles of fine Waste Artik tuff (S_{WArT}) of fraction 0,16-0,63mm in the cement water-dispersion reological matrix, grains the filling of rubble in the rheological matrices with higher particulate grained scales/graininess. Matrices ensure separation of Waste Artik tuff (S_{WArT}) of fraction 0,16-0,63mm particles and coarse aggregate in the concrete mixture and provide for an increased in its ductility due to excess of its absolute volume over the absolute volume of sand and crushed stone:

Table 1.
Concrete compositions, strength indices, prescriptions and reological parameters of concrete grades M 300 ÷ M 400

Composition	***Consuption of components***		***Compression/bending strength, MPa, (after days)***				***C/R, kg/MPa***	***Component proportion and reological criteria***
	by weight kg/m³	***by volume, l***	**1**	**3**	**7**	**28**		
Composition 1: W/C=0,103; W/S=0,068; CS=1÷4; ρ,kg/m³=2390								
Portland cement GSpC with 0,75% of Melfflux 2641	***150***	***48,4***	$\frac{8,1}{2,1}$	$\frac{15,1}{3,3}$	$\frac{20,0}{4,6}$	$\frac{33,6}{6,5}$	4,46	$\frac{S_g}{C}$ = 1,05; $E\frac{S_{WArT}}{C}$ = 3,5; $\frac{S_3}{C}$ = 3,66; $\frac{CrS}{C}$ = 5,53; $E_{WD}^{S_{WArT}}$ = 1,41; $E_{WDS}^{S_3}$ = 2,35; E_S^{CrS} = 2,22
Ground sand (S_g) S_{sp}=3470 sm³/g	***158***	***59,6***						
Waste Artik tuff (S_{WArT}) of fraction 0,16-0,63mm	***527***	***199,0***						
Silica fume (SF)	***37,6***	***16,3***						
Feldspar sand (S_3), medium-grained	***550***	***203,7***						
Crushed dolomitized limestone (CrS) of fraction 5-10mm	***830***	***307,4***						
Water	***157***	***157***						

Continuation of Table 1

Composition	***Consuption of components***		***Compression/bending strength, MPa, (after days)***				***C/R, kg/MPa***	***Component proportion and reological criteria***
	by weight kg/m^3	**by volume, l**	***1***	***3***	***7***	***28***		
Composition 2. W/C=0,92; W/S=0,071; CS=1 ÷ 4; ρ,kg/m^3=2360								
Portland cement GSpC with 0,75% of Melfux 2641	***180***	***58***	$\frac{10}{2,6}$	$\frac{21,8}{5,2}$	$\frac{33}{7,1}$	$\frac{43}{8,9}$	*4,18*	$\frac{S_g}{C}$ = 0,94; $E\frac{S_{WArT}}{C}$ = 2,76; $\frac{S_3}{C}$ = 2,95; $\frac{CrS}{C}$ = 4,72; $E_{WD}^{S_{WArT}}$ = 1,59; $E_{WDS}^{S_3}$ = 2,42; E_S^{CrS} = 2,26
Ground sand (S_g) S_{sp}=3470 sm^3/g	***170***	***64***						
Waste Artik tu ff (S_{WArT}) of fraction 0,16-0,63mm	***497***	***187,5***						
Silica fume (SF)	***35***	***15,2***						
Feldspar sand (S_3), medium-grained	***532***	***200,7***						
Crushed dolomitized limestone (CrS) of fraction 5-10mm	***850***	***303,5***						
Water	***162***	***162***						

$E_{WD}^{S_{WArT}} = \frac{V_{WD}}{V_{S_{WArT}}}$ - An exscess of water-dispersed cement matrix V_{WD} over the volume of very fane Waste Artik tuff $V_{S_{WArT}}$;

$E_{WDS}^{S_3} = \frac{V_{WDS}}{V_{S_3}}$ – An exscess of water-dispersed-sand cement matrix V_{WDS} over the volume of V_{S_3};

$E_S^{CrS} = \frac{V_S}{V_{CrS}}$ – An exscess of the volume of solution matrix V_S of the concrete mixture over the volume of crushed stone V_{CrS}.

Table 2. shows the compositions of concrete grades M800÷M1300 and mixture consistencies after the cone slump and hardness measured with the viscosimeter VB (P-1, P-2……. and Zh-1, Zh-2, etc.). The reological criteria $E_{WD}^{S_{WArT}}$, $E_{WDS}^{S_3}$ and E_S^{CrS} were

calculated according to the method of selection of the concrete composition, which is published in [2]. As evident from the values, these concretes have low content of crushed stone and discrete arrangement of crushed stone in the concrete structure. C^{sp}in these concrete grades in equal to 4,46 and 4,16 kg/MPa.
Fig. 2. shows the strength of crushed stone concretes as a function of cement for new and old generation concretes according to our reserches. It is evident that the cement consuption for the average strength concretes is reduced by 2÷2,5 times. For the high-strength concretes with the same cement consuption the strength indices increased by 2÷3 times.

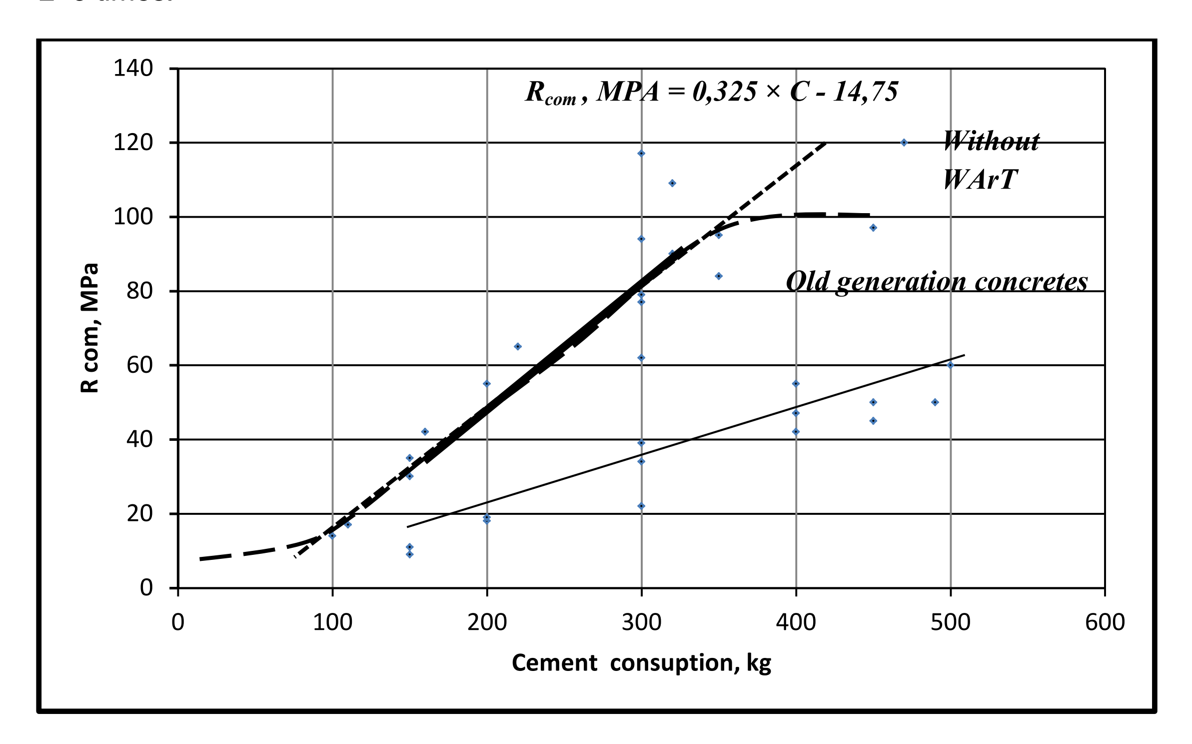


Fig.2.The depenedence of thecompresive strength of crushed stone of the old and the new generation on cement consumption

The most urgent problem is obtining high strength sand concretes with low shrinkage, increased crack resistance and low deformability. This problem is solwed by optimizing the reological finely dispersed matrix.
These high rezults were achieved due to optimization of concrete compozition using the most effective, in our opinion, such as *Melfux hiper-plasticizer*. The minerological composition of Portland cement has less effect onto their reological activity.
As evident from table 3, *Melfux 1641F, 2651F* and *5581F* appear to be the most effective HP. The first Russian HP *Kidetal 9ɤ* is slightly inferior to the German *Melflux.* From table 3 it is evident that *SP S-3* is considerably inferior bot to the domestic and and German HP. We examined approximately cement produced, but due to limited space of this article only the results of the reserch carried out at four cements were presented.

Table 2. Composition and strength properties of concretes

Name of components and characteristics of concrete mixture and concrete		Crashed stone concrete mixtures and concretes (CSC)			Sand concrete mixtures and concretes (SC)		
		RPCrSC	PCrSC	MHSC	RPSC	PSC	HSFHM
Cement, kg		485	485	490	614	492	689
Ground sand, kg		262	262	-	310	374	-
Waste Artik tuff		482	482	-	100	150	-
MB10-30C		-	-	109	-	-	-
Silica fume, kg		50	-	-	37,3	-	-
Sand fraction 0,65-5 mm, kg		302	302	732	1180	1263	1376
Crushed stone fraction 5-10 mm, kg		804	850	982	-	-	-
Additive TNK, kg		-	-	-	-	-	51,6
Basalt microfiber, kg		-	-	-	-	-	3,1
$CaCl_2$, kg		-	-	-	-	-	6,9
$NaNO_3$, kg		-	-	-	-	-	9,9
GP SilicaViscoCreat VC125P, kg		-	-	-	-	-	3,4
GP Melflux 265F, kg		3,6	3,6	-	5,6	4,5	-
Carbon nanoadditive, kg		-	-	-	-	-	0,1
Water, kg		156	159	141	175	154	207
Compression strength, MPa	Test age, day 1	58,0	45,0	36,7	42,5	71,5	35,3
	7	97,0	88,0	90,2	98,3	85,4	58,0
	28	125,0	109,0	106,0	114,5	114,8	63,38
Tensile bending strengt, MPa	1	7,3	7,1	7	8,3	9,4	6.7
	7	13,4	11,9	9,7	12,4	12,0	9,31
	28	17,8	13,1	11,7	12,42	12,44	9,89
Specific consuption, kg/MPa		3,88	4,45	4,62	5,42	4,32	10,86
W/C		0,32	0,33	0,29	0,28	0,31	0,30
W/S		0,065	0,067	0,061	0,078	0,068	0,097
Mixture consistenc		Zh-2	P-5	P-5	P-5	P-1	Imersion dept-8sm

As evident from table 4, sand containing cly inpurities is poorly liquefied in the suspensions by the most effective HP. The presence of clay inpurities decreases its adsorpcion on the ground sand particles, and the water-reducing effect is equal to 1,15. Sufficiently pure micro-quartz increases the adsorption of HP Melflux, and the water-reducing effect reaches 2,26 and 2,16. Khachik silica fumes are liquefied only

under high dosages of HP. The addition of cement enhances the effect of HP on SF and sand due to the negatively charges on the amorphus silica and quartz, genetically selective to them positively charged cation Ca^{+2} .
Some concretes were made with steel or acrynonitrile fibers. The results of long-term test are shown in table 5.
As evident from table 5, the concretes with a compressive strength of 100-129 MPa after 28 days at normalhumidity hardening uncured after in the open-air from on to two years significantly increase their strength. Increase in the compression strength ranges from 8,5 to 50%, the tensile bending strength – from 12 to 60%. Thus, in the high-quality micro-uniform concrete no "miracles", associated with the loss of strength, were detected. RPC-1, RPC-2, RPC-3, RPC-4, wich had lower strength of 100÷110 MPa, sowed higher increase in the compressive (34÷50%) strength after 28 days. It may be considered that new-generation concrete strength at the age of a year obeys the logarithmical law: $R_{365}=R_{28}\cdot lg365/lg28$.

Table 3. The water-reducing of various SP and HP in cementes

Name	Type of SP and HP and its dosage by cement, %	$(W/C)_p$	$(W/C)_{un}$	Flowability with SP and HP, mm	Flowability without SP and HP, mm	Wef
Araratcement M500 D0	Melflux 1641F (0,8%)	0,18	0,45	51-52	38-42	2,50
Cement M500 D0	Melflux 1641F (0,8%)	0,2	0,42	49	30-31	2,05
Araratcement M500 D0	Khidetal HP 9ɤ (0,8%)	0,2	0,45	50	30-42	2,25
Cement M500 D0	Khidetal HP 9ɤ (0,8%)	0,2	0,42	48	31	2,1
Araratcement M500 D0	S-3(1%)	0,29	0,40	49	42	1,38
Cement M500 D0	S-3(1%)	0,29	0,42	45	31	1,35

Table 4. The water-reducing effects of various SP and HP in the suspensions of ground sands and silica fumes

Name	HP type, % by cement mass	$(E/S)_P$	$(E/S)_{un}$	Flowability with SP and HP, mm	Flowability without SP or HP, mm	Wef
Khachik silica with 2% of clay and silt particles, S_{sp} = 3900 sm^2/g	Melflux 5581F (0,2%)	0,39	0,45	60	32	1,15
Khachik silica with 3,5% of clay, S_{sp} = 3800 sm^2/g	Melflux 5581F (1%)	0,37	0,43	62	35	2,26
Silica fume, S_{sp} = 3650sm^2/g	Melflux 5581F (0,2%)	2,0	2,4	65	34	2,16
Silica fume, S_{sp} = 3650sm^2/g	Melflux 5581F (1%)	2,1	2,7	67	34	2,26
Araratcement M500 D0 + ground sand (GSpC with HP) Ssp=3050sm^2/g + Waste Artik tuff + SF with 10% by cement	Melflux 5581F (0,9% by cement)	0,11	0,31	51	33	2,80
Cement M500 D0 + ground sand (GSpC with HP) Ssp=3050sm^2/g + Waste Artik tuff + SF with 10% by cement	Melflux 5581F (0,9% by cement	0,12	0,37	52	31	2,82

Table 5. Long-term test of reactive-powder concretes (RPC)

Indices	Strength indices of the reactive-powder concrete, after days							
	RPC-1		RPC-2		RPC-3		RPC-4	
	28	610	28	480	28	480	28	480
Strength, MPa								
Compression	101	148	129	140	114	145	108	162
Tensile bending	10,5	14,1	10,0	13,2	12,2	19,7	9,3	12,8
Compression strength growth, %	46,5		8,5		27,2		50	
Tensile bending strength growth, %	34,3		32		61,5		37,6	

Thus, concretes of all types-both high strength and common ones-were obtained with the use of powder or reactive-powder matrix. They all share very informative technical

and economic criteria – low specific consuption of cement per unit strength.This enables dry powder mixture or reactive-powder mixture to be recomended for production not only at the concrete plants and at the precast reinforced concrete plants, but also, wich is considerably better, at the cement plants [3].

Each enterprise will be able to obtain powder or reactive-powder concrete by simple addition of water to our mixture. Addition of fine filler allows to obtain powder-sand concrete. Addition of fine filler and cosrse filler allows to obtain powder crushed stone concrete.

Dry mixtures, containing several components in their composition which determine the high strength of the cementing matrix when used on the concrete plants and reinforced concrete plants, will increase in the dosing accuracy and significantly simplify this process. They can be moved by pneumatic conveyance and have bulk density of 20-25% more than that of cement.

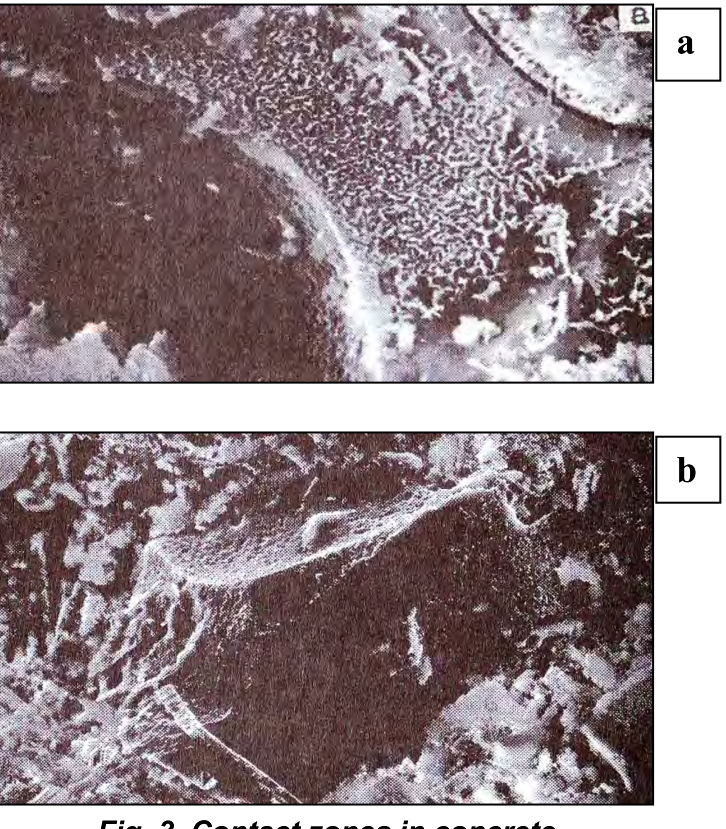


Fig. 3. Contact zones in concrete
a) (20 KV ×4400 \ 0016 1.OU JEOLS);
b) (20KV ×1000 \ 0020 10. OU JELOS)

References

1. *Mazmanyan S. V., Israyelyan V.R , Papyan G.B., Hambarcumyan A.F., Tadevosyan S.H., Gharibyan A.R., Gharibyan H.R. USE OF POLYPROPYLENE WASTE IN THE ROLE OF CEMENT REINFOR CEMENTS STONE, CONCRETE AND PRODUCTS BASED ON CONCRETE. 18.Internationale Baustofftagung12. – 15. September 2012. Weimar.Bundesrepublik Deutschland.TAGUNGSBERICHT – BAND 1.pp. 1 - 1109 to 1 – 1116.*
2. *Nesvetay G.V. Concrete, 2011, p.381.*
3. *Majors P.M. Concrete mixture: Prescription guide for builders and manufacturers of building materials, 2009, p.461.*

Deputy Director of Quality of"Araratcement"CJSC,
PhD in enginering SMBAT V. MAZMANYAN;
National University of Construction and Architecture of Armenia,
Dr. prof. ARCRUNI M. SAFARYAN;
RA Institute "General and Inorganic Chemistry" name Manvelyan,
Dr. prof. VAHAGN R. ISRAYELYAN;
Resercher laborant. Dipl. Ing GAYANE B. PAPYAN;
"Expertise Center" Documentation Examination Division NAS RA,
Dipl. Ing .HAMLET R. GHARIBYAN

0602, Republik of Armenia,
ARARAT, Isahakyan str.22/ 9
Mob.tel:(+374 91) 573 958
(+374 55) 577 488
E-mail: smbat.chemistry@mail.ru

Vyrovoy, V.; Korobko, O.; Sukhanov, V.; Kotsiurubenko, O.

ROLE OF OWN DEFORMATIONS OF HARDENING BINDER IN CONCRETE STRUCTURE ORGANIZATION

Introduction

Building constructions can be presented as complex self-organizing systems. This point of view suposses their existence and function as complex organized aggregate of interconnected subsystems [1, 2]. As one of subsystems it is possible to select a concrete as the subsystem consisting of the certain community of own structural heterogeneities – individual components of concrete structure [3]. At each level own mechanisms of the organization of structures which interact by means of partition surfaces are realized [4]. Structural levels of concrete coexist and realize itself in the general coherence of interactions. It allows considering the structure of concrete as a result of certain processes which initiate the interdependent structural changes of its separate component parts. To such processes it is possible to refer own deformations which arise up as a result of manifestation of physic-chemical and physic-mechanical binders hydration processes. Developing deformations are passed on the other levels of heterogeneities that cause formation of returnable wave of deformations. Thus, there is influence of own deformations on organization of concrete integral structure. This process established the task of researches – to analyze the mutual conditionality of the deformation phenomena, which determines development of organization processes of concrete structure.

Models of structural heterogeneities of concrete

In the concrete structure heterogeneities can be distinguished at the level of particles of binder as a microstructure, at the level of new growths products as a nanostructure, at the level of matrix composite and fillers as a macrostructure and at the level of product (constructions).

Choosing the structural heterogeneities models certain suppositions and assumptions are accepted. The microstructure of concrete can be presented by such heterogeneity type «particle of a dispersible phase – the dispersive environment» as the multiphase heterogeneous high-concentrated coarse-dispersion lyophobic system with lyophilic limit of phases partition [5]. The macrostructure of concrete can be presented as a coarse-heterogeneous system, consisting of matrix, in which fillers are distributed, with formation of structural cells, different in properties and parameters [4]. Matrix material is accepted as a heterogeneous environment with a complex inner organization. The nanostructure of concrete is presented by levels of structural heterogeneities types «products of new growths – the dispersive environment» and «products of new growths – particles of dispersible phase».

Microlevel structure organization occurs by means of unbalanced interactions between particles [5]. The nanolevel as a subsystem is a part of a microstructure. Formation of a nanolevel is associated with thermofluctuational effects manifestation and achievement of critical values of concentration factor of a nucleation of ions in a new phase. Thus the microstructure itself is a component (subsystem) of a macrolevel.

As a matrix material microstructure determines its structure organization features at interaction with fillers].

The structure of concrete at the level of a product is allocated as integrity. A construction and material it's made of exist in this integrity as equals [1]. It means that structural features of a material are included in structure of construction.

Summarizing the said above, the structure of concrete can be presented as a certain hierarchy of levels of structural heterogeneities, which act like subsystems regards the concrete, but they are systems for the structural components. The structure organization at all allocated heterogeneities levels is accompanied by development of deformations, which are initiated in a microstructure, participate in the organization of a macrostructure and they are shown at the level of a product.

Influence of own deformations on processes of the concrete structure organization

Concrete structure formation is defined by the interference of levels of concrete structural heterogeneities. It is shown in reflecting the one level structural transformations on the structure organization processes of the other levels and parameters of their structural components. The realized changes serve as the reason for changing initial structures. Thus, interaction and mutual initiation of structural design of various levels is executed. Thus course of concrete structurization processes is accompanied by self-development of a mutually coherent network of the inner deformation phenomena (Fig.1). Thus levels of heterogeneities can initiate only structural changes of other levels, but not operate them.

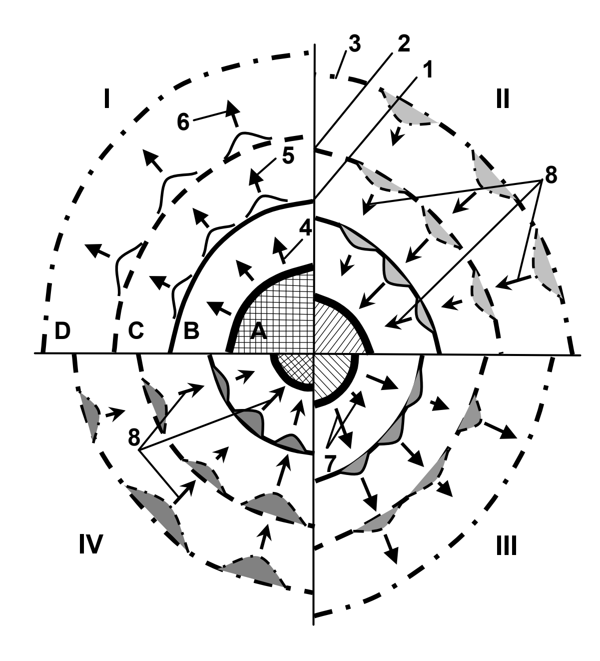
Motivation (incitement) to the beginning of the organization of levels is provoked by their inner reasons.

When integrated structure of concrete as self-organizing system is forming the dominant position is occupied by processes and the phenomena which are realized at the level of binder particles. It is due to the fact that all subsequent structural transformations of concrete at all levels of heterogeneities are defined by the organization of a microstructure. In its turn, conditions of structurization of microlevel depend on its inner characteristics and the parameters of macrostructure, which subsystem it is. Thus the processes connected with allocation of disperse particles on cluster structures are of fundamental value.

All particles are integrated by a difficult network of the interrelations proving in depending on distance between them, their sizes and the nature. As the result formation of clusters of the mixed and uniform structures, various forms and sizes are ocurred. It defines features of interdependent courses both interactions between clusters, and physic-chemical processes of the organization of a microstructure. It allows assuming individual conditions of binder particles hydration in local volumes of microlevel and possibility of their directed providing by the induced action of inner and external structure-forming factors.

Surfaces of partition at first between separate grains of binder and tempering water, and then between a surface of structural aggregates and the dispersive environment are sated with products of binder grains hydration. Particles of a new phase, owing to the nanometric size, can't coexist separately in the environment with the same ones, and through interactions between partials they form rather stable connections – nanoclusters which enter into interactions with each other. Therefore structures of the following level of structural complexity are thus formed. All set products of new phase is connected by a certain relations sort. It allows presenting a new phase as

nanostructural heterogeneity of concrete in the form of self-organizing system with characteristic for it mechanisms of structurization and a unique set of substructures.



I, II, III, IV – stages of own deformations development.
A – the sourse of the deformations beginning; B – the level of a microstructure of concrete; C – the level of a macrostructure of concrete; D – the level of a product; 1 – surfaces of partition «microstructure – fillers»; 2 – surfaces of partition «macrostructure – product»; 3 – external product boundaries; 4, 5, 6 – concrete heterogeneities deformations of appropriate levels; 7 – gradients of deformations caused by further course physic-chemical processes of concrete structure organization; 8 – returnable deformations varied in size and direction.

Figure 1
Self-development of a mutually coherent network of the inner deformation phenomena at the organization of concrete structure

The organization of nanostructure is carried out within interpartial and intercluster limits of partition of microlevel which structure it is included in. Surfaces of partition between separate particles and aggregates of microstructure according to the characteristics differs in a considerable variety. It is connected with originality of allocation on structure and sizes as grains of binder in structural blocks as blocks in volume of microlevel. It predetermines uniqueness of conditions of formation of separate nanostructural components and change of their volume that provokes gradients manifestation of volume deformations on limits of partition of a microstructure. Thereby probable ways of further course of deformation processes in concrete structure are set.

The initial stage of manifestation of deformations is realized at micro- and nanostructures levels and a sourse of their beginning physic-chemical processes of the concrete structure organization at the level of binder particles are a source of deformations (Fig.1, Stage I, Level B). Allocation of binder particles on structural aggregates provides formation of the interconnected set of intercluster limits of partition at microlevel. At the same time surfaces of partition between a microstructure as a matrix material and fillers are formed (Fig.1, Stage I, Levels C and D). Fillers as structural components are included into structure of material at the level of a product. It should be considered that participate directly in processes of the organization both own structure and structure of other levels limits of partition of all concrete structural heterogeneities.

Appearing and development of nanostructural heterogeneity initiate manifestation of volume deformations which are perceived by inner surfaces of partition of a

microstructure. The initial deformation wave as a result of which gradients of volume changes of the microlevel, caused by fluctuations of its material compositions, are transferred to level of macrostructure, establishing gradients of its own deformations. It conducts to spontaneous forming of surfaces of partition between a matrix and fillers, unique for each structural cell depending on its parameters.

Gradients of volume deformations of a macrostructure of concrete define deformation processes of a material at the level of a concrete construction (product). Uniqueness of these course processes in its separate volumes stipulate uneven allocation of the set tensions fields caused by local changes of density in a material. It serves as the reason for reallocation of gradients of deformations and causes a returnable wave of their influence on macro- and microstructures levels (Fig.1, Stage II).

Manifestation of different-sized and multidirectional volume deformations of concrete structure at the level of a product initiates further form changing surfaces of partition of a macrostructure. It is reflected in proceeding physic-mechanical processes of structurization of microstructural heterogeneity and conducts to even bigger variety of its structural components. As the result, course conditions of physic-chemical processes of the structure organization of microlevel are changed. It influences on kinetics of nanostructure structurization with excitement in it a new wave of the deformations which gradients are perceived and transferred by inner and external limits of a microstructure to surfaces of partition of macrolevel and concrete structure at the level of a product (Fig.1, Stage III). Thus, consequently there is a mutual initiation of returnable waves of volume deformations transition from level to level that allows structural heterogeneities to cause each other structural organization. It depends on the intersystem characteristics (Fig.1, Stage IV).

Mutual initiation of transition of deformation waves from one level to another provokes changing of their limits geometry. Thereby conditions for beginning and development of technological cracks and inner surfaces of partition are created. Thus, as the powerful control factor it is necessary to allocate geometrical parameters of each level of concrete heterogeneities. In a microstructure dispersion and quantity of binders particles can be referred to such parameters mentioned above. They define geometrical registration of cluster structures and intercluster surfaces of partition consequently. At the level of nanostructure the sizes and a form of aggregates from products of new phase are of fundamental value for parameters of nanometric interblock limits. The geometry of macrolevel is defined by type of placement and orientation of fillers which the configuration of limits of the matrix material concluded between them depends on. At the level of a construction geometrical characteristics of concrete are set by a form and the sizes of external limits of a product as complete object.

Change of separate levels geometry of heterogeneities allows determing conditions of the organization both their own structure and all concrete structure through interference of parameters. It is confirmed by experimental researches on physical models. Results showed that the form of products initiates beginning of gradients of technological deformations which influence on macrolevel as a returnable wave. Various parameters of a macrostructure lead to change aggregates sizes from binder particles to 2 times (Fig.2), setting time of a matrix material for 15-35 minutes, and the value of volume deformations to 30%. These data point to the possibility of the directed concrete structure organization on a nanolevel as source of appearing of deformations for receiving materials with demanded heterogeneity. Experiences showed that at various geometrical characteristics of samples the coefficient of their technological damage (Cd) can change to 2 times (Fig.2), and water absorption – to 25%.

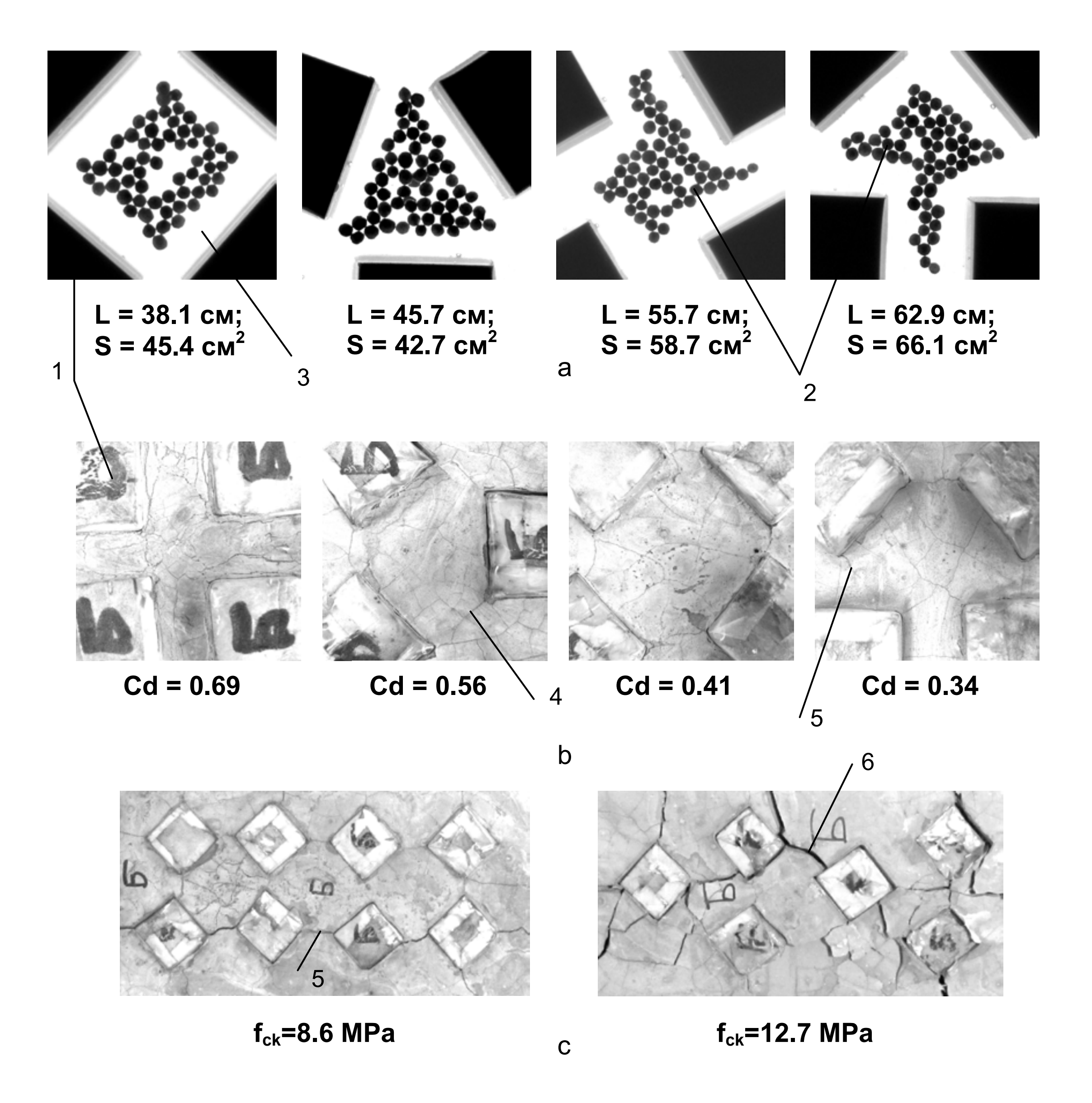


Figure 2
Influence of macrolevel parameters of heterogeneities on the organization of a microstructure and properties of concrete:
a – change of geometrical characteristics of clusters from particles of the binder;
b – change of technological damage of samples in models of structural cells ($Cd=\sum L/S$, где L – extent of cracks, S – area of a cell);
c – nature of samples destruction;
1 – models of fillers; 2 – models of particles of the binder; 3 – model of the dispersive environment (epoxy without hardener); 4 – technological cracks; 5 – inner surfaces of partition; 6 – destruction crack; L и S – extent of external borders and area of clusters of a microstructure.

The structure organization, both separate levels of heterogeneities and the concrete, occurs under continuous action of being formed streams of their own deformations. Deformation waves provoke a self-generation and self-development at all levels of heterogeneities various sorts of flaws which as new elements automatically join in the organization of their structure, participating in manifestation and allocation of gradients of deformations. Thus there are preconditions for beginning of such concrete structural components as technological cracks and inner surfaces of partition which together with set tensions define heterogeneity of a material of a construction, and therefore safety of its operation.

Conclusions

The analysis and researches allow to conclude that concrete is a polystructural material with characteristic levels of structural heterogeneities. In its turn, each level can be allocated in the form of set of separate but the interconnected substructures with a unique set of elements. Heterogeneities interact with each other through surfaces of partition, and interference of their parameters defines the organization both of their own structure, and integrated structure of concrete. Processes of the spontaneous structure organization lead to the beginning of new structural elements, which provide integrity manifestation and concrete properties in products by means of their interaction and interference. There are self-generation and self-development of technological cracks and the inner surfaces of partition participating in structural self-creation of levels by mutual initiation of deformations at various levels of heterogeneities. Deformation waves arising at the level of nanostructure influence on the organization of micro- and macrostructural heterogeneities. They define form-changing of surfaces of partition of concrete at the level of a product by means of transfer of deformations gradients. It initiates returnable deformation processes at levels of macro- and microstructures, that conducts to the successive changes of their structural organization and excitement of a new wave of deformations. Thus, the interdependence of the phenomena of concrete structure organization at various levels of heterogeneities should be known as an objective process and it must be considered when compositions and technological modes of production of particularly products and constructions are set.

References

1. Vyrovoy, V, Korobko, O, Sukhanov, V, Parkhomenko R.: *Building products and constructions as open complex self-organizing systems*. 7nd Int Conf Presenting, Voronezh State Architectural and Building University (2013), P.107-115.
2. Prangishvili, I.: *System approach and system-wide patterns. Series "Systems and management problems*. SINTEG, Moscow, 2000.
3. Solomatov, V, Vyrovoy, V, Bobryshev, A, etc*: Polystructural theory of composite building materials*. FAN, Tashkent, 1991.
4. Vyrovoy, V, Dorofeev, V, Sukhanov, V.: *Composite building materials and constructions. Structure, self-organization, properties*. Odessa, TES, 2010.
5. Solomatov, V, Vyrovoy, V, Dorofeev, V, Sirenko A.: *Composite building materials and constructions of the reduced material capacity*. Budivelnik, Kiev, 1991.

A.D. Tolstoj, W.S. Lessowik, J.A. Kowaljowa

Pulverbetone auf Kompositbindemitteln mit der Verwendung von Industrieabfällen*

Zurzeit wird große Aufmerksamkeit der Wissenschaftler und Ingenieure dem hochfesten Beton geschenkt, der sich von dem herkömmlichen durch den erhöhten Anteil an Zementstein, kleinere Körnergröße, Vielbeständigkeit der Zusammensetzung erhöhte spezifische Oberfläche des Zuschlagsstoffs unterscheidet [1-3].

Die Betriebseigenschaften dieses Betons hängen in großem Masse von den Eigenschaften des Zuschlagsstoffs und des Wasserbestands ab.

Die theoretische Grundlage für die Schaffung von hochqualitativen Verbundwerkstoffen stellt die neue Richtung Geonik (Geomimetik) dar, die die Untersuchungsergebnisse von geologischen Prozessen und Gesteinen für das Schaffung von Materialien neuer Generation verwendet [4-5].

Einen bedeutenden Einfluß auf die Entwicklung der Struktur des Pulverbetons übt die Verwendung von Zusätzen neuer Generation aus solcher wie karbosilikate Hyperplastifikationsmittel MF1641, das französische Hyperplastifikationsmittel PREMIA360 bei seiner Modifikation mit wasserlöslichen Addukten von Nanoklastern des Kohlenstoffs ("Astralenom C") u.a., was ihre Qualitätscharakteristiken reguliert. Zurzeit ist der hochfeste Pulverbeton mit der Festigkeit B 100-120 erhalten [6-8].

Es ist bekannt dass der empirische Weg der Suche nach der weiteren Erhöhung der Betonfestigkeit immer schwer und lang war. Im Zusammenhang damit ist sehr aktuell die Voruntersuchung der Bedingungen des Formens der Struktur von dem hochfesten Beton, die Rolle der technologischen Ansätze in diesem Prozess und der Charakter des Einflusses der Struktur auf die Betonqualität.

Positive Resultate gibt die Vielbeständigkeit der Zusammensetzung von Beton – die Zahl der Bestandteile kann 7-8 und mehr erreichen. Dabei übt eine entscheidende Rolle auf seine Eigenschaften die Zahl und die Qualität der Zuschlagstoffe und der Füllstoffe (Korngröße, die granulometrische Zusammensetzung, die Qualität der Oberfläche, der Leerraum, die Festigkeit) aus. Dabei sind die Kosten des Fertigmaterials bedeutend.

Eine wichtige Quelle für die Erhöhung der ökonomischen Effektivität der Herstellung von Pulverbetonen neuer Generation ist die Entwicklung der Verfahren der Strukturoptimierung, die der Erhaltung eines hohen Grads der Ordnungsmässigkeit ihrer Bestandteile beiträgt, sowie die Herstellung von Bindemitteln, die mit der Verwendung der von Menschen erzeugten (technogenen) Produkten erhalten sind. Bei der Untersuchengen waren Mineralzusätze verwendet, die Aluminat- und Karbonatbestandteile, Polymertypenbestandteile – Melflux2651, Melment, C-3, sowie der feingemahlene Quarzitsandstein, Schiefer und Amphiboliten aus den Öffnungs- und Nebengewinnungsgesteinen der Kursker Magnetanomalie enthalten. Die Verwendung in Betonen von komplexen organischen und mineralischen Zusätzen, von Bindemitteln breiter Nomenklatur, wo als kieselerdiger Bestandteil der Rohstoff des technogenen Ursprungs in Verbundung mit Superplastifikationsmitteln und Hyperplastifikationsmitteln verwendet wird, bildet die Zukunft der modernen Betonstoffkunde und Technologie des Betons.

Ungeachtet aller positiven Charakteristiken sind die Kosten der hochfesten Bestände und die Arbeitstechnologien ihrer Herstellung genügend hoch, und in der Abhängigkeit von bestehenden Bedingungen können die Kosten der herkömmlichen Bindemittel mehrmals übersteigen. Daraus ausgehend ist die Suche nach vieltonnigen Mineralkomponenten, darunter des technogenen Ursprungs sehr wichtig. Sie geben

die Möglichkeit, die Zugänglichkeit der Verwendung neuer hochfesten Verbundwerkstoffe zu steigern, ohne hohe bautechnische und ästhetische Kennziffer zu senken. Hinsichtlich der hochfesten und hochqualitätiven Betone sind Komplexzusätze, die in die Zusammensetzung des Gemisches als Wässerlösungen, Pulver und Emulsionen eingeführt werden, sehr perspektiv.

Die Strukturbildungsprozesse von Verbundwerkstoffen mit technogenen Komponenten erfordern ihre Untersuchung und Aktivierung der Arbeiten an der Optimierung der Zusammensetzung und Strukturen von den hochfesten Materialien durch die Auswahl der richtigen Proportionen zwischen den neuen technogenen Ausgangsprodukten und der Steuerung von Strukturbildungsprozessen. Das ermöglicht die Herstellung von hochfunktionellen Betonen unter niedrigen materiellen und energetischen Produktionskosten.

Als kieselerdige Komponente wurden die zurzeit gebräuchlichen Mikrokieselerde, alumoenthaltender Zusatz, Quarzsand ausgewählt. Das ermöglichte eine bedeutende Erhöhung der bautechnischen Haupteigenschaften des Betons und der Baukonstruktionen, was zur Senkung des Gewichts von Gebäuden und Bauwerken führte, ohne ihre Konstruktionssteifigkeit, Standfestigkeit und Dauerhaftigkeit zu vermindern. Dieses Ziel wurde durch die Verdichtung der Struktur, durch die Verringerung der Zahl von Poren und Mirkorissen erreicht.

Der Anteil des Superplastifikationsmittels Melflux2651 betrug 0,9 des Verbrauchs an Zement. Der Zementverbrauch wurde auf etwa 18% gesunken. Das frischvorbereitete Gemisch besitzt eine erhöhte Fließbarkeit und reologische Aktivität, was ermöglicht verschalungslose Betonierung.

Also das Selbstformen der Erzeugnisse und Konstruktionen großer Fläche (Gißböden, Spielplätze u.a.)

Tabelle

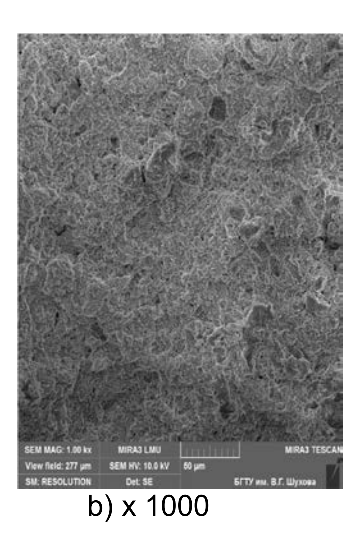
Kennziffer der bautechnischen Eigenschaften des Pulverbetons

Kennzifferbenennung	**Kennwert**
Mitteldichte, kg/m^3	2250
Druckfestigkeit, MPa	75
Wasserfesthaltende Fähigkeit, %	89,5
Haftfestigkeit mit der Unterlage, MPa	0,9
Koeffizient der Konstrukiveigenschaft	0,36
Marke nach der Wasserdichte, W	2
Marke nach Frostbeständigkeit, F	300
Reibung, kg/m^2	0,35
Schwindung	Risse fehlen
Koeffizient der Wärmeleitfähigkeit, Wt (m.K)	0,089

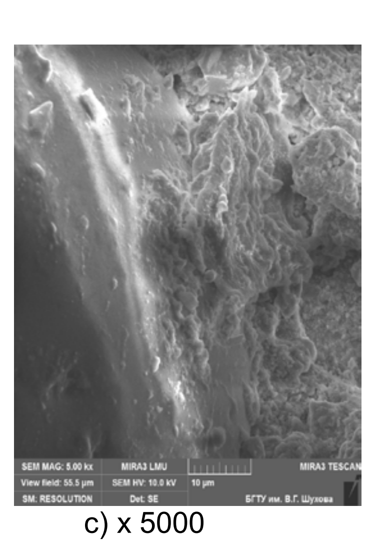
Zum 28. Tag der Erhärtung unterscheidet sie sich durch einen hohen Grad der Ordentlichkeit des Kornbestandteils mit hoher Dichte (Zeichnung 1).



a) x 500



b) x 1000



c) x 5000

Zeichnung – Mikrostruktur des Pulverbetons auf der Grundlage des feingemahlenen Quarzitsandsteins.

Auf der Zeichnung kann man den Grad der Strukturverdichtung von Pulverbeton sehen, (bei verschiedenen Vergrößungen). Praktisch bemerkenswert ist das absolute Fehlen der Poren im Beton. Das wird durch die korrigierte Zusammensetzung der sich erhärtenden Matrix, die Einführung der optimalen Menge von feindispersen technogenen Produkten, ihre dichteste Verpackung und durch das selbstverdichtende Effekt der Erhärtung erreicht. Die Steigerung der Strukturdichte wurde mit dem wachsenden Effekt im Laufe der Erhärtungszeit beobachtet. Damit wurde die Erhaltung des hochfesten Betons mit verbesserten physisch-mechanischen Charakteristiken bei der Verwendung der Komplexzusätze vorherbestimmt. In der Erhärtungsperiode geschieht eine Reihe der Veränderungen in der Struktur des zu formenden Betongemisches infolge der Kunstkontraktion, Porenverringerung, des Ausschlusses eines Teils von plastischen Deformationen. Am Ende der Erhärtungsperiode, wenn der Kunststein seine maximale Dichte, und somit seine dynamischen Charakteristiken erreicht, geschieht ein intensiver Prozeß der Bindung von Kalziumhydroxid. In der flüssigen Phase beendet sich die Nachverdichtung der Kornzusammensetzung mit der Umanordung der Dispersteilchen.

Im Normalter unterscheidet sich die Betonfestigkeit mit dem Komplexzusatz durch die angeordnete Kornstruktur.

Auf solche Weise wurde das Modell der Strukturbildung in den erhärtenden modifizierten Kompositionen vorgeschlagen, in denen das Prinzip der Strukturoptimierung verwirklicht wurde, das in der Schaffung von hohem Grad der Anordnung ihrer Elemente und der Steigerung der Teilchenadhäsion des Zementsteins besteht. Die erzielten Ergebnisse geben die Möglichkeit, zur weiteren Verbesserung der Produktion von hochqualitativen Dekorationsbetonen zu übergehen. Die Verwendung der Verfahren der Schaffung der Modellsysteme von hochfesten erhärtenden Kompositionen ermöglicht die Erhaltung neuer Ergebnisse über die Struktur des Materials, Verbesserungsmöglichkeiten und Steuerung der Formungsprozesse der Struktur.

**This article was prepared as part of the research project RFBR №14-41-08002 «Theoretical Foundations of design and creation of intellectual composite materials with desired properties»*

Literatur

[1] Bashenow J. M., Demjanowa Q. J., Kalaschnikow W. J., "Modifizierte hochqualitative Betone" M., asw – Verlag, 2006 – 368 S.
[2] Mechtcherine V., Muller H. S.: Fracture behaviour of High Performance Concrete. Finite Elements in Civil Engineering Applications, M.A.N. Hendriks & J.G. Rots (eds.), Balkema Publishers, Lisse, The Netherlands, pp. 35–44, 2002.
[3] Schmidt M., Fehling E., Geisenhanslake C. (eds.): Ultra High Performance Concrete (UHPC) — Proceedings of the 1st International Symposium on Ultra High Performance Concrete; Schriftenreihe Baustoffe und Massivbau, Universitat Kassel, Heft 3, 2004.
[4] Lessowik W. S. "Geonik (Geomimetik). Beispiele der Realisation in der Baustoffkunde" Belgorod, BTSU, 2014, 196 S.
[5] Lessowik W. S. "Technogene Metasomathose in der Baustoffkunde" – Iuternationale Werksammlung. Baustoffe - 4 S. Nowossibirsk, 2015, S. 26 – 30.
[6] Batrakow W. G. "Modifizierte Betone", M., Verlag "Stroyisdat", 1990.
[7] Tolstoy A. D., Lessowik W. S., Kowaljowa J. A., Jakimowitsch J. W., Lukutzowa N. P. "Hochfeste Materialien für Dekorationsziele" Industrie – und Städtebau, 2014, № 8, S. 51 – 53.
[8] Lessowik W. S., Belenzow J. A., Kuprina A. A. "Verwendung der Geonikgrundlagen bei der Projektierung von Konstruktionen für die Arbeit unter den Bedingungen der dynamischen und Erbeben - Belastungen", Hochschulnachrichten, Bauwesen, 2013, № 2 – S. 121 – 126.
[9] Mechtcherine V., Dudziak L., Schulze J., Stahr H.: Internal curing by Super Absorbent Polymers — Effects on material properties of self-compacting fibre-reinforced high performance concrete. International RILEM Conference on Volume Changes of Hardening Concrete: Testing and Mitigation, O. M. Jensen et al. (eds.), RILEM Proceedings PRO 52, RILEM Publications S.A.R.L., pp. 87–96, 2006.
[10] Lessowik W. S., Agejewa M. S., Iwanow A. W. "Granulierte Schlacken in der Produktion von Verbundwerkstoff – bindemitteln", Verlag Westnik der Belgoroder Technologischen Schuchow – Staatsuniversität", 2011, № 3 S. 29 - 32.
[11] De larrard francois. ultrafine particles for the making of very high strength concretes. // cem., concr., and aggreg. – 1990. – v12. - 2. – pp. 61-69.
[12] Kaslitin S. A., Lessowik R. W., "Zum Problem der Projektierung von Betonen für Industrieböden", Westnik BTSU, 2012, № 2 – S. 39 – 41.

Ansprechpartner:

Cand. of Technical Sciences, A.D. Tolstoj — tad56@mail.ru
Belgorod Shukhov State Technological University
Russia, 308012, Belgorod, Kostyukov str., 46.

Doctor of Technical Sciences, professor W.S. Lessowik — naukavs@mail.ru
Belgorod Shukhov State Technological University
Russia, 308012, Belgorod, Kostyukov str., 46.

a postgraduate student, J.A. Kowaljowa — tad56@mail.ru
Belgorod Shukhov State Technological University
Russia, 308012, Belgorod, Kostyukov str., 46.

T. Arends, V. Elfmarkova, I.S. Pop, H.J.H. Brouwers.

An ionic transport model in concrete with sorption and mineral precipitation/dissolution

1. Introduction

Many micro-scale processes involving ions occur in cementitious materials when in contact with an outer electrolyte solution [1]. Ions diffuse and are transported through the system, they may react with cement hydrates, or ions can be adsorbed on the surface of solid phases. Moreover, minerals can dissolve or precipitate to maintain chemical equilibrium. Some of these processes are deleterious and may cause damage to the hydrated cement system. In order to predict the service life of concrete structures, it is thus needed to accurately model the transport of ions, including reactions, through hydrated cement systems.

In porous media, at least two different length scales can be distinguished. A distinction can be made between the microscopic pore scale and the macroscopic scale, which, in this study, is the size of a concrete sample. Physical processes are described by differential equations on the microscopic scale, however, the behavior of the system on a larger scale is more often of interest. Therefore, these pore scale equations need to be 'upscaled'. In the mathematical upscaling technique of homogenization [2], it is assumed that the porous medium domain Ω consists of a periodically repeated unit cell Y, which, for the present case, is depicted in Figure 1. It is a highly simplified schematic representation of the complex microscopic geometry of a cementitious material, which is further simplified for numerical calculations.

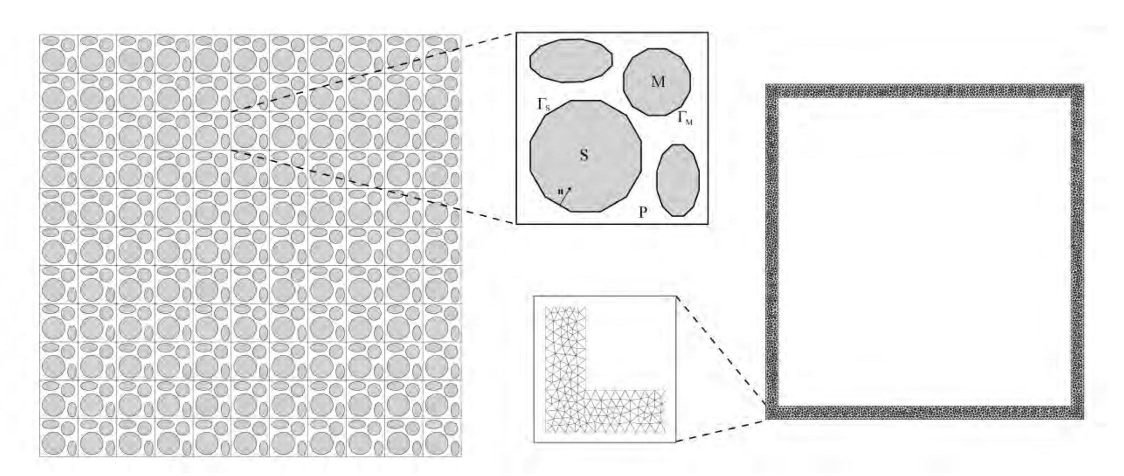


Figure 1: Schematic representation of the porous medium domain with its unit cell enlarged (left), the periodic unit cell Y and the mesh (approximately 100000 triangles) as used in the numerical calculations (right).

2. Micro-scale model

In this study a concrete sample is considered, consisting of aggregates and hydrated cement paste, which in turn consists of calcium silicate hydrates (CSH) and the mineral calcium hydroxide (CH). An electrolyte solution of N different ionic species saturates the pore space of the medium. In this study N = 4, with the species calcium, hydroxyl,

sodium, and chloride. Two chemical processes are considered, the first is a mineral precipitation/dissolution reaction: calcium and hydroxyl ions can precipitate from the solution to form the mineral CH, and reversely, the mineral CH can dissolve into the solution to maintain chemical equilibrium. The second chemical process concerns chloride adsorption: chloride ions are adsorbed at the surface of the CSH, and as a consequence, a surface charge develops. To balance this charge, the ionic concentration varies from the charged fluid-solid interface to the electroneutral bulk fluid, with a higher concentration of counter-ions (with opposite charge) than co-ions. This region is the so called electric double layer (EDL). The ion distribution in the EDL is governed by the electric potential. Analogously to Moyne and Murad [3], the electric potential is decomposed into an EDL potential φ, and a streaming potential ψ_b in the bulk fluid outside the EDL, which arises to fulfill the zero electric current condition. The concentration of the species can be expressed as the Boltzmann distribution

$$c_i = c_{b,i} e^{-z_i \frac{F\varphi}{RT}}, \quad \text{in } \Omega_{p,} \tag{1}$$

with F the Faraday constant, z_i the valence of the ionic species i (1 = Ca^{2+}, 2 = OH^-, 3 = Cl^-, 4 = Na^+), $c_{b,i}$ the bulk concentration, R the gas constant, and T the temperature. Outside the EDL, the bulk fluid is electroneutral:

$$\sum_{i=1}^{N} z_i c_{b,i}, \quad \text{in } \Omega_p. \tag{2}$$

The electric potential is governed by the Poisson-Boltzmann problem, with a Neumann boundary condition on the surface of the pore walls as a surface charge:

$$\begin{aligned} &\Delta(\psi_b + \varphi) = -\frac{F}{\omega}\sum_{i=1}^{N} z_i c_{b,i} e^{z_i \frac{F\varphi}{RT}}, \quad \text{in } \Omega_P, \\ &\nabla(\psi_b + \varphi)\cdot \mathbf{n} = \frac{F}{\omega}s, \quad \text{on } \Gamma_S, \quad \nabla(\psi_b + \varphi)\cdot \mathbf{n} = 0, \quad \text{on } \Gamma \setminus \Gamma_S, \end{aligned} \tag{3}$$

where ω is the product of the permittivity of free space and the relative permittivity of water, and s the adsorbed chloride concentration. The boundary $\partial\Omega_p$ of the pore domain Ω_p can be decomposed in the outer boundary of the porous medium $\partial\Omega$, and the union of the fluid/solid boundaries $\Gamma = \partial\Omega_p \setminus \partial\Omega$, which again can be decomposed in the surface Γ_S of the CSH phase (S), the surface Γ_M of the CH phase (M), and the surface of the other phases, including the aggregates. The incompressible, Newtonian fluid flow is described with the extended Stokes equation, where besides a pressure gradient, flow is driven by viscous interactions between charged ions and solvent molecules:

$$\begin{aligned} &\eta\Delta\mathbf{q} - \nabla p_b = RT\sum_{i=1}^{N}\left(e^{-z_i \frac{F\varphi}{RT}} - 1\right)\nabla c_{b,i} + F\sum_{i=1}^{N}\left(z_i c_{b,i} e^{-z_i \frac{F\varphi}{RT}}\right)\nabla\psi_b, \quad \text{in } \Omega_P, \\ &\nabla\cdot\mathbf{q} = 0, \quad \text{in } \Omega_P, \quad \mathbf{q} = 0, \quad \text{on } \Gamma, \end{aligned} \tag{4}$$

with η the fluid viscosity, **q** the fluid velocity, and p_b the bulk fluid pressure. The ionic transport is described by the Nernst-Planck equation with boundary fluxes:

$$\begin{aligned} &\partial_t\left(c_{b,i} e^{z_i \frac{F\varphi}{RT}}\right) + \nabla\cdot\mathbf{j}_i = 0, \quad \text{in } \Omega_p, \\ &\mathbf{j}_i = -D_i e^{-z_i \frac{F\varphi}{RT}}\nabla c_{b,i} - z_i \frac{D_i F}{RT} c_{b,i} e^{-z_i \frac{F\varphi}{RT}}\nabla\psi_b + \mathbf{q} c_{b,i} e^{-z_i \frac{F\varphi}{RT}}, \\ &\mathbf{n}\cdot\mathbf{j}_i = f_{\gamma,i}, \quad \text{on } \Gamma_\gamma, \quad \text{for } \gamma = M,S, \quad \text{for } i = 1,2,3,4. \end{aligned} \tag{5}$$

with $\mathbf{j}_i$ the ionic flux due to diffusion, migration, and convection. The boundary fluxes are due to the chemical reactions, and are given by

$$f_{M,1}=-k_{PD}\left(c_{b,1}c_{b,2}^2e^{-(z_1+2z_2)\frac{F\varphi}{RT}}-K_{sp}H(u)\right),\quad f_{M,2}=-2k_{PD}\left(c_{b,1}c_{b,2}^2e^{-(z_1+2z_2)\frac{F\varphi}{RT}}-K_{sp}H(u)\right),$$
$$f_{S,3}=-k_S\left(\frac{\alpha_I c_{b,3}e^{-z_3\frac{F\varphi}{RT}}}{1+\alpha_{II}c_{b,3}e^{-z_3\frac{F\varphi}{RT}}}-s\right),\quad f_{S,1}=0,\quad f_{S,2}=0,\quad f_{M,3}=0,\quad f_{M,4}=0,\quad f_{S,4}=0. \tag{6}$$

where k_{PD} is the rate parameter of the mineral precipitation/dissolution reaction, K_{sp} the solubility constant of CH, H the Heaviside function of the CH concentration u, k_S the rate parameter of the chloride adsorption, and α_I and α_{II} constants in the Langmuir isotherm. The reaction rates of the CH and the adsorbed chloride are respectively

$$\partial_t u=k_{PD}\left(c_{b,1}c_{b,2}^2e^{-(z_1+2z_2)\frac{F\varphi}{RT}}-K_{sp}H(u)\right),\quad \partial_t s=k_S\left(\frac{\alpha_I c_{b,3}e^{-z_3\frac{F\varphi}{RT}}}{1+\alpha_{II}c_{b,3}e^{-z_3\frac{F\varphi}{RT}}}-s\right). \tag{7}$$

3. Dimensionless form and homogenization

With the introduction of reference values, the above introduced microscopic model is transformed to dimensionless form prior to upscaling. A key dimensionless parameter in homogenization is the ratio between the micro- and macro-scale

$$\varepsilon=\frac{\hat{l}}{\hat{L}}\ll 1, \tag{8}$$

where $\hat{l}$ is the typical pore size and $\hat{L}$ the sample size. With the typical length of the porous medium $\hat{L}$, and the size of a typical pore $\hat{l}$, the total number of perforations of the domain is of order ε^{-3}. The surface of a perforation is of order $\hat{l}^2$, therefore $\hat{l}$ can be expressed in terms of the total surface of perforations Γ and the pore volume Ω_P. In addition, reference values for the pressure, concentration, fluid velocity, potential, and time, denoted by hats, are introduced as

$$\hat{l}=\frac{|\Omega_p|}{|\Gamma|},\quad \hat{p}=\hat{c}RT,\quad \hat{q}=\frac{\hat{p}\hat{l}^2}{\hat{L}\eta}=\varepsilon^2\frac{\hat{c}RT\hat{L}}{\eta},\quad \hat{\Psi}=\frac{RT}{F},\quad \hat{t}=\frac{\hat{L}}{\hat{q}}. \tag{9}$$

With these characteristic values, the variables can be made dimensionless as

$$p_b^\varepsilon=\frac{p_b}{\hat{p}},\quad \mathbf{q}^\varepsilon=\frac{1}{\hat{q}}\mathbf{q},\quad \psi_b^\varepsilon=\frac{\psi_b}{\hat{\Psi}},\quad \varphi^\varepsilon=\frac{\varphi}{\hat{\Psi}}\quad c_{b,i}^\varepsilon=\frac{c_{b,i}}{\hat{c}},\quad s^\varepsilon=\frac{s}{\hat{s}},\quad u^\varepsilon=\frac{u}{\hat{u}}. \tag{10}$$

The superscript ε indicates the dependence of the variable on the small parameter ε. The variables in (10) are substituted in the model equations to transform these equations to dimensionless form. In this process, several dimensionless numbers appear, such as Péclet and Damköhler numbers, and the dimensionless number β related to the Poisson-Boltzmann problem:

$$Pe_i=\frac{\hat{c}RT\hat{l}^2}{\eta D_i},\quad Da_I=\frac{k_S\hat{L}}{\hat{q}},\quad Da_{II}=\frac{k_{PD}\hat{c}^3\hat{L}}{\hat{q}\hat{u}},\quad \beta=\frac{F^2\hat{l}^2\hat{c}}{\omega RT}. \tag{11}$$

As usual in the upscaling [2], an idealized porous medium is considered with a periodically repeating structure, called unit cell Y. This cell includes solid grains (the

porous skeleton) and a void part, filled by the fluid transporting the ions. Consequently, each point in the porous medium domain is described by two coordinates. The position in the macroscopic domain Ω is described by the vector **x**, whereas the vector **y** provides the location in the unit cell Y. The two coordinate systems are related by

$$\mathbf{y} = \frac{1}{\varepsilon}\mathbf{x}. \tag{12}$$

Following the usual homogenization procedure based on asymptotic expansion, each unknown is considered to be dependent on the two coordinates, e.g. v = v(**x**,**y**). Two-scale asymptotic expansion in terms of the small parameter ε is then performed on the set v^ε of unknowns in this study in terms of the homogenization ansatz

$$v^\varepsilon(\mathbf{x},t) = v^0(\mathbf{x},\mathbf{y},t) + \varepsilon v^1(\mathbf{x},\mathbf{y},t) + \varepsilon^2 v^2(\mathbf{x},\mathbf{y},t) + ... \tag{13}$$

with the coefficients v^i spatially periodic in **y** over the unit cell Y. With the chain rule, the operators can be transformed accordingly as

$$\nabla \to \nabla_x + \varepsilon^{-1}\nabla_y, \qquad \Delta \to \Delta_x + \varepsilon^{-1}\nabla_x \cdot \nabla_y + \varepsilon^{-1}\nabla_y \cdot \nabla_x + \varepsilon^{-2}\Delta_y. \tag{14}$$

The next step in the upscaling method is the substitution of the ansatz in the microscopic model and investigating the limit behavior of the function as ε goes to zero. This procedure will not be shown here, the interested reader is referred to [2] for the steps in this procedure for more general cases, and to [3], [4], or [5] for a similar upscaling procedure as is performed in this study. The result of the upscaling procedure is a macroscopic model describing incompressible fluid flow in the form of Darcy's law, and ionic transport resembling an upscaled Nernst-Planck equation:

$$\mathbf{q}_D^0 = -\mathbf{K}_P\nabla_x p_b^0 - \sum_{i=1}^{N}\mathbf{K}_{C,i}\nabla_x c_{b,i}^0 - \mathbf{K}_E\nabla_x\psi_b^0, \quad \nabla_x \cdot \mathbf{q}_D^0 = 0, \quad \text{in } \Omega, \tag{15}$$

$$\begin{aligned}
&\partial_t\left(\frac{c_{b,i}^0}{|P|}\int_P e^{-z_i\varphi^0}dY\right) + \nabla_x \cdot \mathbf{J}_i + R_i = 0,\\
&\mathbf{J}_i = \frac{c_{b,i}^0}{|P|}\int_P e^{-z_i\varphi^0}\mathbf{q}^0 dY - c_{b,i}^0\mathbf{D}_i^p\nabla_x p_b^0 - \frac{1}{Pe_i}\mathbf{D}_i^c\nabla_x c_{b,i}^0 - z_i\frac{c_{b,i}^0}{Pe_i}\mathbf{D}_i^e\nabla_x\psi_b^0, \quad \text{in } \Omega,
\end{aligned} \tag{16}$$

$$\sum_{i=1}^{N} z_i c_{b,i}^0 = 0, \quad c_i^0 = c_{b,i}^0\frac{1}{|P|}\int_P e^{-z_i\varphi^0}dY, \quad \text{in } \Omega, \tag{17}$$

with the reaction terms

$$R_1 = \frac{Da_{II}}{|P|}\int_{\Gamma_M}\left(c_{b,1}^0\left(c_{b,2}^0\right)^2 e^{-(z_1+2z_2)\varphi^0} - K_{sp}H_\delta\left(u^0\right)\right)dA, \tag{18}$$

$$R_2 = 2\frac{Da_{II}}{|P|}\int_{\Gamma_M}\left(c_{b,1}^0\left(c_{b,2}^0\right)^2 e^{-(z_1+2z_2)\varphi^0} - K_{sp}H_\delta\left(u^0\right)\right)dA, \tag{19}$$

$$R_3 = \frac{Da_I}{|P|}\int_{\Gamma_S}\left(\frac{\alpha_1 c_{b,3}e^{-z_i\varphi^0}}{1+\alpha_2 c_{b,3}e^{-z_i\varphi^0}} - s^0\right)dA, \quad R_4 = 0. \tag{20}$$

In the above, the dissolution rate is modelled by the term K_{sp} H_δ (u^0), which involves H_δ, a continuous approximation of the Heaviside graph (details can be found in [5] and [6]). The macroscopic equations are coupled to the micro-scale through the permeability tensors **K** and the diffusivity tensors **D**, which are obtained by solving cell problems. Furthermore, the macroscopic equations are also dependent on the micro-

scale by the EDL potential φ^0, which obeys the microscopic Poisson-Boltzmann problem

$$-\Delta\varphi^0 = \beta\sum_{i=1}^{N} c_{b,i} e^{-z_i\varphi^0}, \quad \text{in P}, \quad \nabla\varphi^0 \cdot \mathbf{n} = \beta s, \quad \text{on } \Gamma_S, \quad \nabla\varphi^0 \cdot \mathbf{n} = 0, \quad \text{on } \Gamma \setminus \Gamma_S. \tag{21}$$

The kinetics of the CH concentration u and the adsorbed chloride concentration s are described by

$$\partial_t u^0 = Da_{II}\left(c_{b,1}^0\left(c_{b,2}^0\right)^2 e^{-(z_1+2z_2)\varphi^0} - K_{sp}H_\delta\left(u^0\right)\right), \quad \partial_t s^0 = Da_I\left(\frac{\alpha_1 c_{b,3}^0 e^{\varphi^0}}{1+\alpha_2 c_{b,3}^0 e^{\varphi^0}} - s^0\right). \tag{22}$$

In the following, the 0-indices in the superscripts will be omitted for simplicity.

4. Experimental study

Cylindrical concrete samples with a diameter of 0.1 m and a length of 0.1 m were prepared from ordinary Portland cement 42.5 N, with a constant w/c ratio of 0.5, and a mass fraction of aggregates of 0.76. The concrete mix composition is shown in Table 1. All faces of the cylindrical sample except one, which was exposed to a 10% NaCl solution, were coated with an epoxy resin, to ensure one dimensional transport. After 120 days, the samples were analyzed to obtain chloride profiles by titration.

Table 1: Mix composition of concrete samples, mass fractions of total

Material	Cement	Limestone powder	Sand 0 - 4 mm	Gravel 2 - 8 mm	Gravel 4 - 16 mm	Water
Fraction	0.15	0.02	0.31	0.28	0.17	0.075

The density of the concrete was 2040 kg/m^3. The porosity of the sample was determined by CT-scan and found to be approximately 0.17. Nitrogen adsorption measurements were performed to determine the specific surface area of the concrete sample. A BET surface area of 1.5097 m^2/g was found.

5. Numerical calculations

In the calculations, only the one-dimensional diffusion of sodium and chloride is considered, i.e. calcium and hydroxyl are not taken into account. Furthermore, it is assumed that no fluid flow occurs in the system, and that the diffusion coefficients are given, so that the cell problems do not need to be solved for every point in space and time. Since only sodium and chloride are considered, the electroneutral condition of the bulk concentrations (17) results in $c_{b,3}(x,t) = c_{b,4}(x,t) = c_b(x,t)$. The three macroscopic equations to be solved are then

$$\partial_t\left(\frac{c_b}{|P|}\int_P e^{\varphi} dY\right) + \frac{d_3^c}{Pe_3}\partial_{xx} c_b + \frac{Da_I}{|P|}\int_{\Gamma_S}\left(\frac{\alpha_1 c_b e^{\varphi}}{1+\alpha_2 c_b e^{\varphi}} - s\right) dA = 0, \tag{23}$$

$$\partial_t\left(\frac{c_b}{|P|}\int_P e^{-\varphi} dY\right) + \frac{d_4^c}{Pe_4}\partial_{xx} c_b = 0, \tag{24}$$

$$\partial_t\left(\int_{\Gamma_S} s\, dA\right) = Da_I\int_{\Gamma_S}\left(\frac{\alpha_1 c_b e^{\varphi}}{1+\alpha_2 c_b e^{\varphi}} - s\right) dA, \quad \text{for } t > 0, \quad x \in (0,1). \tag{25}$$

Eqs. (23) and (24) are completed with boundary and initial conditions

$$c_b(0,t)=1, \quad \partial_x c_b(1,t)=0, \quad \text{for t > 0}, \quad c_b(x,0)=0, \quad \text{for } x \in (0,1). \tag{26}$$

On the micro-scale, the Poisson-Boltzmann cell problem

$$\Delta\varphi = \beta c_b\left(e^{\varphi}-e^{-\varphi}\right), \quad \text{in P}, \quad \nabla\varphi\cdot\mathbf{n}=\beta s, \quad \text{on } \Gamma_S, \quad \nabla\varphi\cdot\mathbf{n}=0, \quad \text{on } \Gamma\setminus\Gamma_S, \tag{27}$$

needs to be solved. Eqs. (23) and (24) are discretized using an Euler explicit scheme, where it is assumed that the time rate of change of the integrals in the left term of the equations is negligible compared to other terms. Eq. (25) is discretized using a Crank-Nicolson scheme. The discretized equations are implemented in Matlab. The cell problem (27) is linearized and with the cell geometry and mesh depicted in Figure 1, solved for every point in space and time using the built-in PDE Toolbox in Matlab.

Table 2: Values used in the numerical calculations

$\hat{L}$	$\hat{c}$	$\hat{s}$	ω	R	T	F	α_1	α_2	D_3	D_4
0.1 m	1700 mol/m^3	1.23e-5 mol/m^2	6.95e-10 C/(V m)	8.3145 J/(mol K)	293 K	96485 C/mol	4.5[7]	4.5[7]	1.16e-9 m^2/s	1.81e-9 m^2/s

Two different materials are considered in the numerical calculations. First, the concrete samples are mimicked. It is assumed that half of the total specific surface area of the concrete (1.5097 m^2/g) is attributed to CSH. The porosity equals 0.17, which, with (9), results in a value for $\hat{l}$ of 50 nm. The second material consists solely of CSH with a specific surface area of 7.5 m^2/g and a density of 2040 kg/m^3. Assuming a porosity of 0.17 leads to a value for $\hat{l}$ of 10 nm. Other values used in the calculations are shown in Table 2. Approximate values for the diffusion coefficients d_3^c and d_4^c are determined with the experimental chloride profile, by seeking a least squares approximation for a broad range of diffusion coefficients and Damköhler numbers.

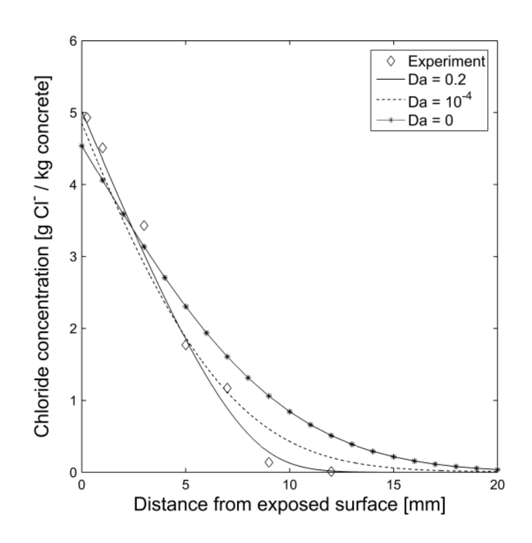
6. Results and discussion

The average experimental chloride concentration profile of the concrete sample after 120 days is plotted in Figure 2, along with concentration profiles from the numerical calculations with diffusion coefficients d_3^c and d_4^c respectively $1.52\cdot10^{-3}$ and $2.37\cdot10^{-3}$. A good agreement between experimental and numerical results is found for a Damköhler number of 0.2. In general, with a higher Damköhler number chloride is adsorbed more rapidly. Consequently, less chloride diffuses further into the sample, and the chloride profile becomes steeper. With decreasing Damköhler number, and especially in absence of chloride adsorption (Da = 0), the chloride profile is flatter, and the ingress depth is higher. In the right part of Figure 2, adsorbed chloride concentration profiles and averaged EDL potential distributions are plotted for two different Damköhler numbers. As can be expected, for a larger Damköhler number, the adsorbed chloride concentration is higher, except further into the sample. Because more chloride is adsorbed near the surface of the sample, less chloride diffuses towards the back of the sample, where, consequently, less chloride is adsorbed. Also, it is seen that the averaged potential is more negative for a higher Damköhler number. For a higher Damköhler number chloride is adsorbed with a higher rate, and consequently the surface charge grows more rapidly. The magnitude of the potential across the pore space depends on the boundary condition, i.e. the surface charge, which is thus higher for a higher Damköhler number at equal bulk concentrations.

In Figure 3, results of numerical calculations are shown where the porous medium consists solely of CSH. The bulk concentration at the sample surface, i.e. the macroscopic boundary condition, is varied. The Damköhler number is 1.0, and the diffusion coefficients d_3^c and d_4^c are respectively $8 \cdot 10^{-4}$ and $12.5 \cdot 10^{-4}$. From the right part of Figures 2 and 3, it is observed that the magnitude of the averaged electric potential is larger in CSH compared to concrete. This can be attributed to the larger surface area of the CSH, hence the surface area to pore space ratio is larger, which is equivalent to a smaller pore size $\hat{l}$ in (9). By introducing the Debye length λ_D, the distance from the charged surface to the locally electro neutral bulk fluid, as

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\omega RT}{F^2 \sum_{i=1}^{N} z_i^2 c_i}} = \sqrt{\frac{\omega RT}{F^2 \hat{c} c_b \frac{1}{|P|} \int_P \left(e^{\varphi} + e^{-\varphi}\right) dY}}, \tag{28}$$

it is seen that λ_D increases with decreasing concentration. At high concentrations, many counter-ions are present to balance the surface charge and the EDL is concentrated in a thin layer at the fluid/solid boundary, i.e. λ_D is small. For λ_D larger than the pore size, the EDL fills the entire pore and the averaged potential is larger. Hence, for decreasing concentrations, the averaged potential is larger at equal surface charge.



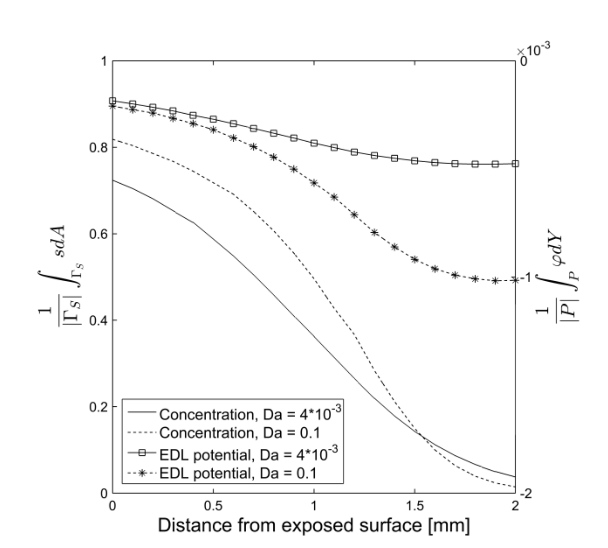
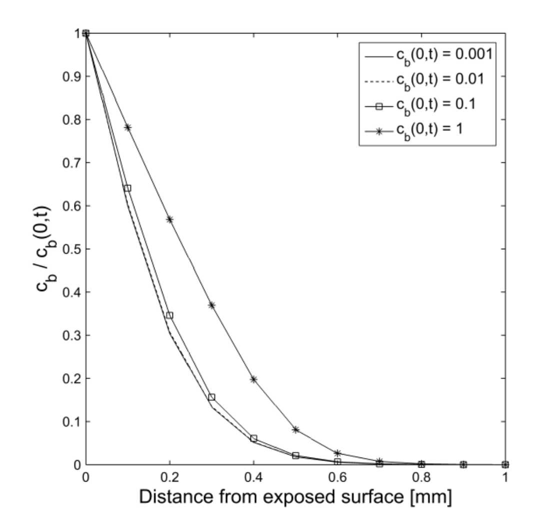


Figure 2: Experimental total chloride concentration profile (adsorbed and dissolved chloride) in concrete with results from numerical calculations (no EDL), with d_3^c and d_4^c respectively $1.52 \cdot 10^{-3}$ and $2.37 \cdot 10^{-3}$, 120 days after immersion in a 10% NaCl solution (left). Averaged, dimensionless adsorbed chloride profiles and EDL potential distribution, 6 days after immersion with d_3^c and d_4^c respectively $8 \cdot 10^{-4}$ and $12.5 \cdot 10^{-4}$ (right).

The left part of Figure 3 shows relative bulk concentration profiles. Due to the Langmuir isotherm, relatively more chloride is adsorbed at low concentrations compared to high concentrations. Therefore, less chloride is available for diffusion, and the profile becomes steeper. In the right part of Figure 3, it is observed that although the surface charge is higher at higher concentrations due to more adsorbed chloride, the magnitude of the averaged EDL potential is smaller. At higher bulk concentrations c_b, the Debye length λ_D is smaller, which apparently has a larger effect on the averaged potential than the increased surface charge associated with a higher adsorbed chloride concentration, due to the higher concentration of dissolved chloride.

7. Conclusions

In this paper, a microscopic model describing the transport of four ionic species (Ca^{2+}, OH^-, Na^+, and Cl^-) in concrete is presented and upscaled to obtain effective equations on the macroscopic scale. From numerical calculations with sodium and chloride, it is seen that the Damköhler number, i.e. the reaction rate, influences the shape of the chloride profiles. Furthermore, due to the larger surface area at which chloride adsorption takes place, the influence of the EDL is larger in CSH than in concrete. It is also seen that the shape of the chloride profile and the averaged EDL potential distribution are affected by the exposure condition at the macroscopic boundary.



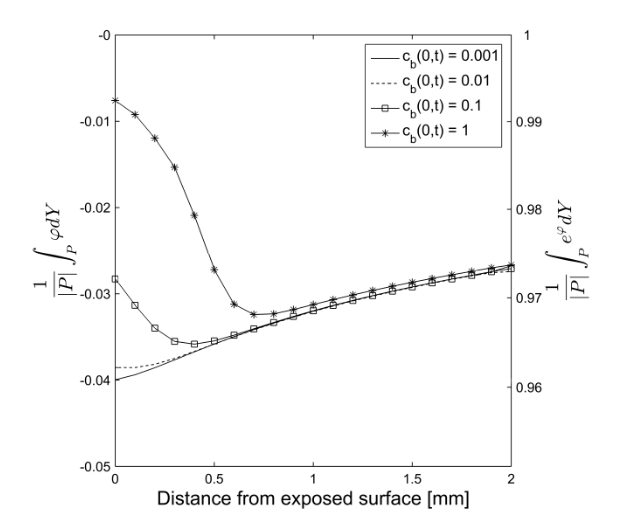


Figure 3: Bulk concentration profiles relative to the bulk concentration at the sample surface for different boundary conditions after 6 days in CSH (left), averaged EDL potential (right). Coefficients d_3^c and d_4^c are respectively $8 \cdot 10^{-4}$ and $12.5 \cdot 10^{-4}$, Damköhler number is 1.0.

References

[1] Johannesson B.; Yamada K.; Nilsson L-O.; Hosokawa Y.: *Multi-species ionic diffusion in concrete with account to interaction between ions in the pore solution and the cement hydrates.* Materials and Structures 40 (2007), pp. 651-665.

[2] Hornung, U.: *Homogenization and porous media*. Springer, 1997.

[3] Moyne C.; Murad M.A.: *A two-scale model for coupled electro-chemo-mechanical phenomena and Onsager's reciprocity relations in expansive clays: I Homogenization analysis.* Transport in Porous Media 62 (2006), pp. 333-380.

[4] Ray N.; Muntean A.; Knabner P.: *Rigorous homogenization of a Stokes–Nernst–Planck–Poisson system.* J. Math. Anal. Appl. 390 (2012), pp. 374–393.

[5] Kumar K.; Neuss-Radu M.; Pop I.S.: *Homogenization of a pore scale model for precipitation and dissolution in porous media*. CASA Report 12-32, Eindhoven University of Technology (2013).

[6] Bringedal C.;Berre I.; Pop I.S.; Radu F.A: *Pore scale model for non-isothermal flow and mineral precipitation and dissolution in a thin strip*. J. Comput. Appl. Math. 289 (2015), pp. 346-355.

[7] Hirao H.; Yamada K.; Takahashi H.; Zibara H.: *Chloride binding of cement estimated by binding isotherms of hydrates*. Journal of Advanced Concrete Technology 3 (2005), pp. 77-84.

Authors

Thomas Arends
Department of the Built Environment

Veronika Elfmarkova
Department of the Built Environment

Eindhoven University of Technology
t.arends@student.tue.nl

Eindhoven University of Technology
v.elfmarkova@tue.nl

Iuliu Sorin Pop
Department of Mathematics and Computer Science
Eindhoven University of Technology
i.s.pop@tue.nl

Jos Brouwers
Department of the Built Environment
Eindhoven University of Technology
h.j.h.brouwers@tue.nl

A. Lazaro, G. Quercia, H.J.H. Brouwers

Production of a low CO_2 footprint nano-silica and its application in concrete

Abstract

This paper summarizes the research about nano-silica production by the dissolution of olivine and its application in concrete. The production of nano-silica by the dissolution of olivine is an interesting alternative to the commercial methods because of the good quality of the resulting silica as well as low energy requirements and CO_2 emissions. This material has a specific surface area between 100 and 500 m^2/g. In addition, the application of nano-silica in concrete were studied. The optimum replacement level of olivine nano-silica in conventional vibrated concrete is around 5% by volume resulting in: 1) a compressive strength increase of 20 %; 2) a CO_2 emission reduction of 3 %. Therefore, the use of the olivine nano-silica in CV concrete does not only improve the compressive strength but also reduces the CO_2 emissions.

1. Introduction

Nanotechnology and nanomaterials have attracted great attention in the previous years as can be seen from the fact that the number of patents has increased by 600% from 1992 to 2002 [1] and the annual global turnover is estimated to increase up to € 1.5 trillion by 2015 [2]. Nano-silica is one of the compounds that is boosting the field of nanomaterials with an annual rise of 5.6% to reach a projected 2.8 million metric tons in 2016 [3]. Likewise, the market is estimated to grow by 7.5% to $6.4 billion [3].

Nowadays, the two most important commercial processes in the production of nano-silica are the thermal route (also known as flame hydrolysis) and the wet route (e.g., the neutralization of sodium silicate solutions). A high temperature process is involved in both production methods. The production of nano-silica by the dissolution of olivine is an interesting alternative to the existing commercial methods because of the good quality of the resulting silica as well as low energy requirements and CO_2 emissions.

2. Process description

An alternative synthesis route to the commercial production methods of amorphous nano-silica is the dissolution of silicate minerals in acid [4,5]. The raw materials employed in this method are olivine ($(Mg,Fe)_2SiO_4$) and acid (in the present case sulfuric acid). Olivine is a solid solution between forsterite (Mg_2SiO_4) and fayalite (Fe_2SiO_4) and is the fastest weathering silicate due to the absence of Si-O bonds in its structure. In addition, olivine is the most common mineral in the upper mantle and a common mineral in the earth's crust, which makes it a low-price commodity.

The dissolution of olivine in acid at low temperatures (between 50 and 95 °C) produces amorphous silica in a relatively short time (more information about the kinetics of the dissolution of olivine can be found in [6]):

$$(Mg,Fe)_2SiO_4 + 4H^+ \rightarrow Si(OH)_4 + 2(Mg,Fe)^{2+} \ .$$

The dissolution yields a slurry consisting of a mixture of magnesium/iron salts, amorphous silica, unreacted olivine and inert minerals. Once the reaction is complete, the unreacted olivine and inert minerals are removed from the final suspension by sedimentation. Subsequently, the silica can be cleaned from the resulting mixture by washing and filtering. After the filtration, a cake with around 20 wt.% solid content of nano-silica is obtained. A flow chart of this process is presented in Figure 1.

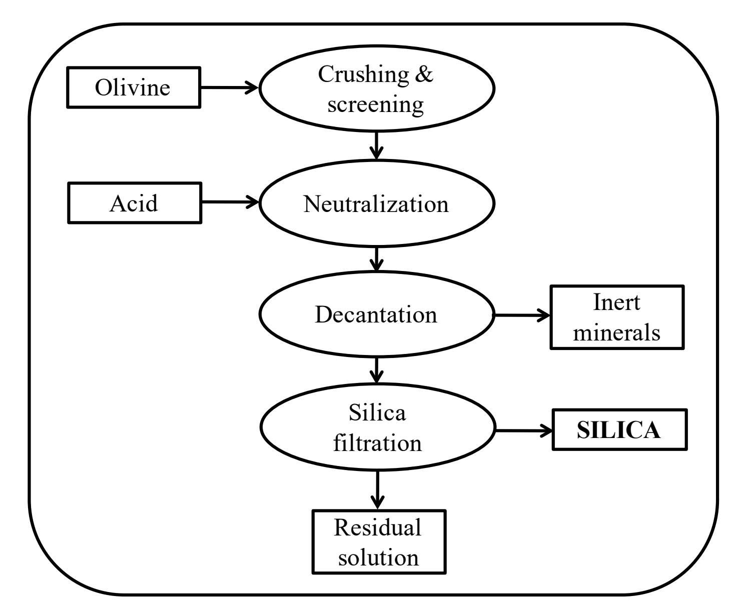


Figure 1. Flow chart of the production of nano-silica by the dissolution of olivine.

In addition to the low temperature of this procedure (below 95 °C), this process is exothermic with a reaction heat of 223 kJ per mole of olivine [7]. The energy generation during the olivine nano-silica process for the hypothetical case of an adiabatic reactor is shown in Table 1. When 1.5 moles of olivine react with 1L solution of sulfuric acid 25%, the temperature of the mixture will increase 79 °C. Therefore, the reaction generates more than enough energy to keep the system at the desired temperature (between 50 and 90 °C) provided the reactor is sufficiently insulated. In addition, the dissolution of concentrated sulfuric acid also generates a considerable amount of heat.

Table 1. Energy generation during the olivine nano-silica process.

ΔH_r (kJ/mol)	$V_{H_2SO_4}$ (L)	$m_{H_2SO_4}$ (g)	n_{ol} (mol)	m_{du} (g)	X (%)	Q (kJ)	ΔT (°C)
223	1	1186	1.5	242	100	333.5	79.3

ΔH_r is the enthalpy of reaction, X the conversion degree of the reaction and Q is the heat generated. Heat capacities of 25% sulfuric acid and forsterite are 3.38 [8] and 0.83 [9] $J{\cdot}g^{-1}{\cdot}°C^{-1}$, respectively. The heat capacity of dunite has been approximated as the one of forsterite.

3. Properties of the olivine nano-silica

The olivine nano-silica prepared following the previous production route has a specific surface area between 100 and 500 m^2/g. The silica particles are agglomerated in clusters forming a material with micropores (pores below 2nm), mesopores (pores between 2 and 50 nm) and macropores (pores above 50 nm). The purity content is above 99 % and can be further cleaned by performing additional washing steps (more details can be found in [5,10]. A TEM photograph of this type of silica is presented in Figure 2.

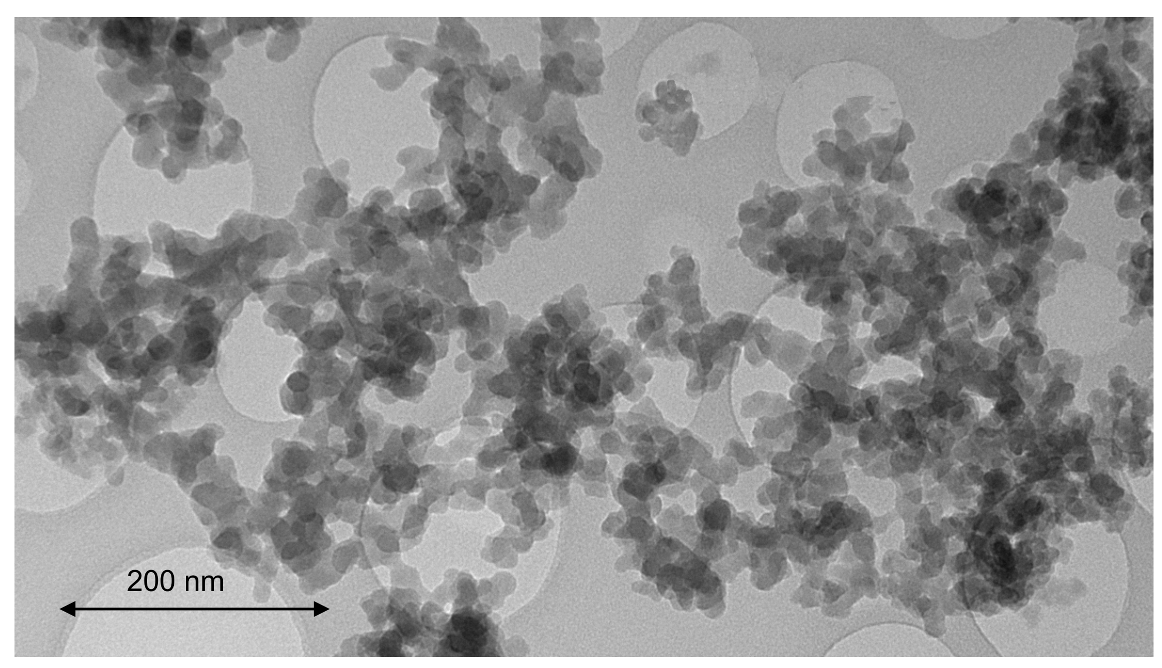


Figure 2. TEM picture (89 kx) of the olivine nano-silica [5].

The process conditions (i.e., the impurity content, reaction conversion degree, pressure of filtration) of the olivine nano-silica production have a strong influence on the final SSA_{BET} of this material [10,11]. In addition, the specific surface area can also be modified by performing post-treatments such as hydrothermal treatments to this material. Thus, modifying the process conditions or performing hydrothermal treatments, nano-silicas with different SSA_{BET} can be synthesized. The process conditions and the hydrothermal treatment influence the properties of nano-silica in different ways:

1. The cleaner the nano-silica is, the higher its specific surface area is, reaching values between 300 and 400 m^2/g for olivine silicas with low content of salts or silica purities above 99%. The sulfate salts are located in the pores of the silica clusters, blocking them and drastically reducing the SSA_{MP}.
2. The higher the filtration pressure is, the higher the surface area will be. This is due to a reduction of the pore volume. However, if the applied pressure is too high, the pores of the material drastically collapse, reducing the SSA_{BET} significantly.

3. The smaller the conversion degree of the dissolution of olivine is, the higher the SSA_{BET} is. Silicas with surface areas above 500 m^2/g were produced at slow kinetics (50 °C) and conversions of 38% (see sample NS-50-S3).
4. The hydrothermal treatment process diminishes the specific surface area of nano-silica by 75%. In addition, this treatment removes the microporous surface area of the samples almost completely.

4. Cost of the materials and energy requirements

This section summarizes the cost of the raw materials, the energy requirements and the CO_2 emissions for both production processes: the olivine nano-silica and precipitated nano-silica using water-glass [11]. The estimated total cost of the raw materials in the olivine nano-silica process is 1023 $ per ton of silica, while the cost of precipitated silica from the waterglass route is 2266 $/ton.

In addition, in the production of waterglass, 403 kg of CO_2/ton are released [12]. The required energy reported by several companies for the production of 2.0 sodium silicate liquor (SiO_2:Na_2O ratio of 2:1) with a 48% solid content (i.e., 32 wt.% of SiO_2) is between 420 and 1250 MJ/ton [12]. Taking the average of these two values and considering that 3900 kg of 27 wt.% waterglass is used per silica ton, results in an energy requirement of 2800 MJ/ton. The energy required during the synthesis of olivine nano-silica could be negligible since the reaction is exothermic, provided the reactor is sufficiently large and well insulated. Thus, the energy requirements and CO_2 emissions are much lower for the olivine nano-silica process than for precipitated nano-silica.

5. Application of olivine nano-silica in concrete

Nano-silica in concrete is not yet commonly applied, but silica fume, which is considered as a micro-silica, has already been used in concrete for several decades to produce high-performance concrete. The use of micro-silica in concrete continues to increase despite its relatively high cost because of its pozzolanic behavior and its content of fine particles. These two features of the micro-silica confer some benefits to the concrete. Also, because of its small particle size, micro-silica fills the voids between the cement particles; this improves the packing and reduces the porosity. Besides the above mentioned features, nano-silica has the following effects on cement pastes and concrete mixes: acceleration of the setting, cement matrix densification and improvement of the interparticle transition zone (ITZ) of aggregates (filling effect).

One of the reasons to add micro-silica to concrete is to replace the cement content with micro-silica. Micro-silica can replace cement due to its pozzolanic reaction (1 part silica instead of 3 to 4 parts cement), while the strength is unaffected [13]. Therefore, the replacement of cement by micro-silica should considerably reduce the CO_2 footprint of the concrete. That is important because the cement industry is one of the industrial sectors that releases large amounts of CO_2 into the environment, accounting for 8% of global CO_2 emissions [14]. In addition to this interesting application, the largest use of micro-silica is for producing concrete with enhanced properties, such as high early strength, low permeability and enhanced durability [15]. Considering that the main difference between nano-silica and micro-silica is their respective particle sizes and assuming that the pozzolanic behaviors in both materials are similar, nano-silica will react faster with the cement than micro-silica due to its higher SSA.

6. Experiments about the application of nano-silica in concrete

The effect of olivine nano-silica in conventional vibrated concrete (CVC), which is the most commonly used concrete, was investigated by casting three mixtures with different replacement levels of CEM I 52.5N with olivine nano-silica (5, 7 and 10% by volume). The olivine nano-silica was applied in concrete in a water dispersion form. This dispersion was prepared using the high shear mixer (Silverson multifunctional L5M laboratory mixer with a shear screen) for around 10 minutes. The mix designs were based on a commercial recipe (see Table 2); eighteen cubes were casted using a vibrating table and were tested for their compressive strength after 1, 7 and 28 days. Additionally, the workability of the fresh concrete was investigated by analyzing the slump following 206-1 standard [16]. The superplasticizer (SP) used was Ha-BE 100 (polycarboxylate ether type). Table 2 also presents the results of the slump test. The only mix with similar slump values to the reference mix was the one with 5% replacement by volume. The SP requirement for this mix was more than double compared to the reference mix. In the cases of 7 and 10% replacement, even though the SP contents were higher than for concrete with 5% replacement, it was not possible to obtain the desired slump class. Therefore, when the specific surface area of the mix was increased by addition of nano-silica, more SP was required to maintain the same slump class. This is a clear disadvantage of the use of nano-silica, and it needs to be addressed in the future in order to find the type of SP that works more efficiently with olivine nano-silica. Another possible solution for this problem could be to tailor the properties of olivine nano-silica to get lower specific surface areas and more spherical particles.

Table 2. Mix designs of CVC with and without replacement of cement with olivine nano-silica.

Materials (kg/m^3)	Reference	5% vol.	7% vol.	10% vol.
Olivine nano-silica	0	6.9	10.3	13.7
CEM I 52.5 N	210	199.6	194.3	189.1
Fly-Ash	88.2	88.2	88.2	88.2
Sand 0-4	780.6	780.6	780.6	780.6
Gravel 4-16	1086.3	1086.3	1086.3	1086.3
Water	158.8	159.1	158.1	158.1
SP (% bwob)	0.5	1.12	1.33	1.75
w/f (%)	0.54	0.54	0.54	0.54
Slump class (mm)	S2 (60 mm)	S2 (60 mm)	S1 (40 mm)	S1 (40 mm)

Where w/f refers to the ratio between water and fines.

The compressive strengths of concrete after 1, 7 and 28 days are depicted in Figure 3. This figure shows that the strength after one day was not significantly affected by the increase of the SP content in these mixes. Only the mix with 10% replacement showed a lower strength than the reference. The 7-day compressive strength, on the other hand, displayed an increase for all the substitution levels. The 28-day compressive strength showed similar trends as the 1-day compressive strength; only the mix with 10% replacement showed a lower strength than the reference. The best result after 28 days was obtained for the mix with 5% replacement, where the compressive strength increased by 20% compared to the reference mix. This suggests that the optimum substitution of olivine nano-silica should be around this value.

Figure 4 presents the estimated CO_2 footprint per cubic meter of reference CVC and CVC with 5% replacement. These estimations were performed using the CO_2 footprint of each compound from a database of the Dutch precast concrete organization. The CO_2 footprint of olivine was estimated from a life cycle analysis performed by VTT (ProMine internal report, FP7). The reduction of CO_2 emissions for CVC with 5% replacement was 3% with respect to the reference concrete. This could be further improved by tailoring the properties of olivine nano-silica so less SP would be necessary to maintain the same rheological properties or slump class. Since the compressive strength of CVC with 5% replacement was 20% higher than the reference concrete, there would also be the possibility of reducing the total amount of cement used while maintaining the same compressive strength as the reference material, therefore, minimizing CO_2 emissions.

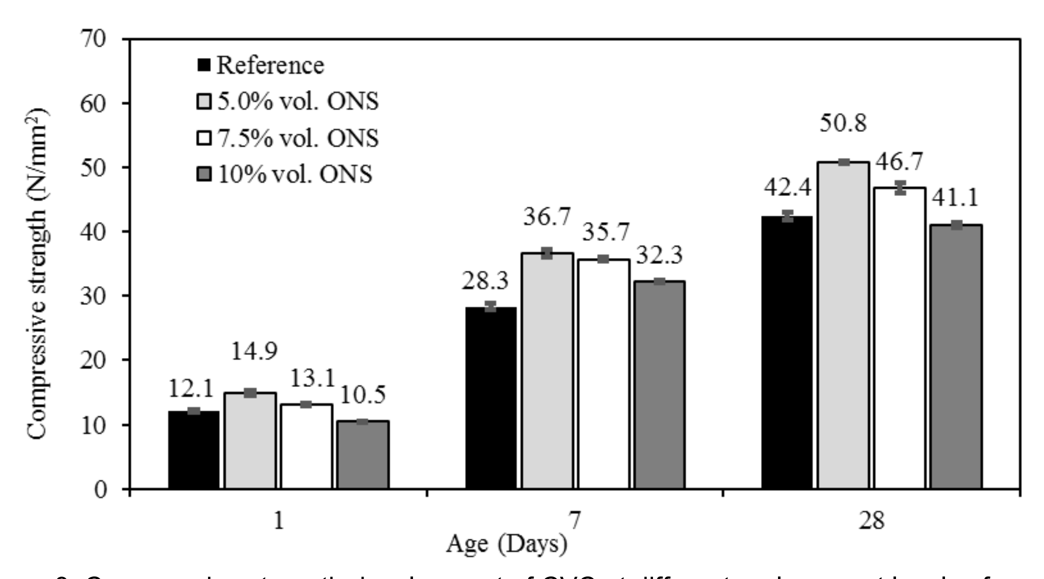


Figure 3. Compressive strength development of CVC at different replacement levels of cement with olivine nano-silica (ONS).

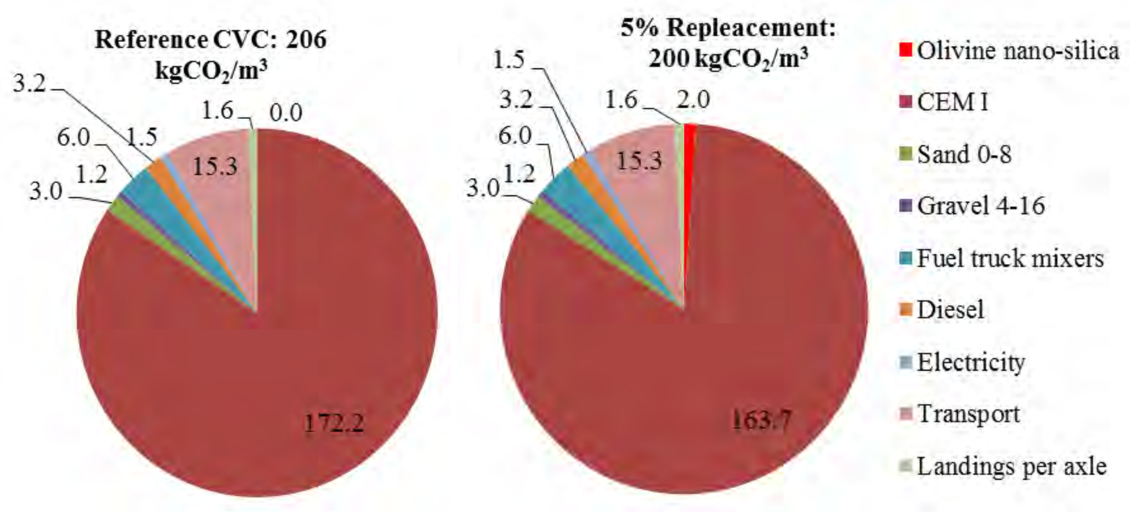


Figure 4. CO_2 footprint of CVC and of CVC with replacement of cement with ONS.

7. Conclusions

The SSA_{BET} of olivine silica can be tailored to meet the requirements of different possible applications. This tailoring can be done by changing the filtration pressure, controlling the conversion degree and/or performing ripening treatments after the production process has been completed. Thus, the typical SSA_{BET} for a clean nano-silica (~350 m^2/g) can be modified in the range 90 to 500 m^2/g. Furthermore, the high purity, low energy requirements and low CO_2 emissions of this type of silica makes this process a very interesting alternative to the current existing production methods.

The optimal replacement of cement with olivine nano-silica in conventional vibrated concrete (CVC) is around 5%, resulting in an improvement in the compressive strength of 20%. The superplasticizer dosage is increased when cement is replaced with olivine nano-silica to maintain similar rheological properties. The CO_2 emissions are reduced by 3% for the CVC with 5% replacement compared to the reference concrete. Therefore, the use of the olivine nano-silica in CVC does not only improve its compressive strength but also reduces the CO_2 emissions.

Authors

Dr. Alberto Lazaro a.lazaro.garcia@tue.nl

Prof.dr.ir H.J.H. Brouwers jos.brouwers@tue.nl

Eindhoven University of Technology

Faculty of the Built Environment

P.O. Box 513

5600 MB Eindhoven

Dr. George Quercia

Trican Well Service Ltd

Calgary R&D Centre,

XXXX XX Calgary gquercia@trican.ca

Reference List

[1] M.J. Pitkethly, Nanomaterials - the driving force, Mater. Today 7 (2004) 20-29.

[2] Cientifica, Half Way to Trillion Dollar Market? A critical Review of the Diffusion of Nanotechnologies, 2007.

[3] Freedonia, World specialty silicas, 2012.

[4] D.J. Lieftink, The preparation and characterization of silica from acid treatment of olivine. PhD Thesis, Utrecht University, 1997.

[5] A. Lazaro, H.J.H. Brouwers, G. Quercia, and J.W. Geus, The properties of amorphous nano-silica synthesized by the dissolution of olivine, Chem. Eng. J. 211-212 (2012) 112-121.

[6] A. Lazaro, L. Benac-Vegas, H.J.H. Brouwers, J.W. Geus, and J. Bastida, The kinetics of the dissolution of olivine under the extreme conditions of nano-silica production, Appl. Geochem. 52 (2015) 1-15.

[7] R.C.L. Jonckbloedt, The dissolution of olivine in acid, a cost effective process for the elimination of waste acids. PhD Thesis, Utrecht University, 1997.

[8] R.H. Perry and D.W. Green, Perry's chemical engineers' handbook, McGraw-Hill, 2008.

[9] R.A. Robie, B.S. Hemingway, and H. Takei, Heat capacities and entropies of Mg2SiO4, Mn2SiO4, and Co2SiO4 between 5 and 380 K, American Mineralogist 67 (1982) 470-482.

[10] A. Lazaro, M.C. Van de Griend, H.J.H. Brouwers, and J.W. Geus, The influence of process conditions and Ostwald ripening on the specific surface area of olivine nano-silica, Microporous Mesoporous Mater. 181 (2013) 254-261.

[11] A. Lazaro, Nano-silica production at low temperatures from the dissolution of olivine. PhD Thesis, 2014.

[12] European Commission, Reference document on best available techniques for the manufacture of large volume inorganic chemicals - solids and others industry, 2007.

[13] N. Vijayarethinam, Silica fume applications, World Cement (2009) 97-100.

[14] PBL Netherlands Environmental Assessment Agency, Trends in global CO2 emissions, 2012.

[15] P. Spiesz, Durability of concrete with emphasis on chloride migration. PhD Thesis, Eindhoven University of Technology, 2013.

[16] E.N. DIN, 206-1: Beton - Teil 1: Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität, 2000.

A. Keulen, A. van Zomeren, P. Harpe, W Aarnink, D.J.S. Simons

Characterization and performance of treated and washed MSWI bottom ash granulates as natural aggregate replacement within earth-moist concrete

1. Introduction

The strategy of the European Union (EU) is to build a circular economy that increasingly focuses on the reuse and recycling of secondary (industrial) minerals such as municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ash. This raw mineral waste stream, contains various contaminants that can hamper the re-use in construction works due to too high leaching of several substances [1], [2] (based on the leaching limits of granular construction materials in accordance with the Dutch Soil Quality Decree (SQD)). With specially designed dry and wet treatment processes, bottom ash granulate fractions (BGF) are produced tested as natural gravel replacement within cement concrete production. Although promising results are obtained, still some unsolved drawbacks are noticed [4]–[6].

This study focusses on the processing of raw ashes with a specially designed dry separation treatment (crushing and recovery of metallic metals) in combination with a wet separation and washing treatment. This treatment approach should further optimize the produced bottom ash granulates, by lowering the leaching of, e.g. salts, organic structures and heavy metals (in particular copper, molybdenum, antimony, chloride and sulfate) [3]. Additionally, the treatment should upgrade the bottom ash granulate fraction (BGF) in relation to reduce their very fine micrometer particles and unwanted organic substances contents.
Furthermore granulate fractions are introduced within earth-moist cement concrete mixtures for the production of pavement and curb stones, by replacing up to 100% of the initial course natural gravel. With their use in the concrete mixture, the fresh and hardened physical concrete performances (e.g. workability, strength) is tested and compared to the reference mixtures (no BGF added). Finally, hardened concretes samples are tested on element leaching behaviors within a monolithic and crushed granular state (as a first indication of potential emissions in a second life phase).

2. Experimental program

2.1. Granulate production

Physical and chemical characterization and mechanical treatment of fresh MSWI bottom ash is of great importance, producing qualitative useful concrete granulates [2], [7]. Therefore, the initial ash requires upgrading because of its relatively heterogenic and chemically instable character. Within a pilot production, up to a thousand ton of raw MSWI bottom ash produced at a Dutch municipal solid waste incinerator (MSWI) located in Duiven was treated. The physical and chemical composition of this bottom ash is mainly representative for



Figure 1: BGF 8-16mm

bottom ash produced at other locations in the Netherlands. In this study, a sequence of treatment steps is performed, gaining potential useful granulates, BGF is shown in Figure 1. The treatment processes are a combination of current and common state [8]–[10] and new developed dry and wet mechanical separation techniques, divided into four main treatment steps (described in more detail in [3]);

- Step 1: Weathering of fresh MSWI bottom ash [11]–[13].
- Step 2: Crushing and dry separation MSWI bottom ash.
- Step 3: Wet separation and washing treatment (specially designed plant).
- Step 4: Final granulate treatment for concrete granulate.

2.2. Raw Materials and concrete production

Pavement stone and curbstones were produced consisting out of earth-moist concrete mixtures with a blended cement in combination with a very small addition of plasticizer. Additionally, groundwater, natural river sand 0-4mm and round shaped gravel fractions 2-8mm and 8-16mm were added. Within the mixture design, natural aggregates replacement was done by addition of the two bottom ash granulate fractions (BGF), 2-8mm and 8-16mm. Replacement levels of both the original natural gravel types for BGF was 0, 40, 70 and 100% by volume. All recipes are described in Table 1. Both elements shown in Figure 2a, b were constructed out of two layers of concrete, a specific high performance top layer which is around 10% and a bottom layer which is around 90% of the total construction. BGF was only added and tested as gravel replacement in the bottom layer concrete.





Figure 2a,b: Curbstone (a), vertical sliced pavement stone (b).

Table 1: Recipes of pavement (PV) and curb stone (CS) concrete mixtures (per m^3) [3].

Mixture	Sand 0-4	Gravel 2-8	Gravel 8-16	BGF 2-8	BGF 8-16	Water	Cal. density	W/C ratio
PS-0%	1010	971		0		104	2374	0,36
PS-40%	1010	568		360		104	2331	0,36
PS-70%	1010	274		630		104	2307	0,36
PS-100%	991	0		901		104	2283	0,36
CS-0%	975	634	324		0	111	2354	0,36
CS-40%	994	385	171		360	111	2331	0,36
CS-70%	994	212	57		631	111	2314	0,36
CS-100%	955	19	0		901	111	2295	0,36
All values in kg/m^3								

2.3. Physical material testing

- Analysis of material properties of natural aggregates and BGF was performed in accordance with NEN-EN 12620 (2002+A1:2008 NL).
- Flexural strength for curb stones was performed in accordance with the Dutch product assessment guide (BRL) BRL 2314 (2005, class 2, mark T).

- Tensile strength for pavement stones was performed in accordance with the Dutch product assessment guide of BRL 2312.
- Monolithic leaching (tank test) was performed in accordance with NEN 7375 and granular leaching (percolation test) was performed in accordance with NEN 7383.

3. Results and discussion

3.1. BGF and natural aggregate properties

To gain optimal and effective replacement and performance, the particle size distribution (PSD) of both BGF were optimally tuned during their production in relation to natural aggregates. Although the comparison of both recycled and natural materials show some differences in the particle shape and in lesser extend particle distribution, the variation within the PSD of the BGF is limited to about 5 to 15% and fits within the criteria of the NEN-EN 12620. Furthermore, the BGF is more rectangular shaped than the natural round aggregate which is mainly due to glass and ceramic particles in the bottom ash. The higher material porosity and related water absorption of BGF is mainly caused by the porous slag particles [2], [14]. Table 2, indicates that all tested BGF parameters meet the limit values specified in NEN-EN 12620 (aggregate in concrete). In summary, the BGF properties seem to be compatible with the requirements to replace natural gravel in concrete.

Table 2: BGF and natural gravel material properties [3].

Parameter	BGF 2-8	BGF 8-16	Gravel 2-8	Gravel 8-16	Limit [1]
LOI 500 (% mass)	0,95	0,59	n.m.	n.m.	≤ 5.0
Alkali equivalent (% mass)	0,14	0,16	n.m.	n.m.	≤ 0.2
Metallic Al (% mass)	0,47	0,29	n.m.	n.m.	
Metallic Al+Zn (% mass)	0,73	0,80	n.m.	n.m.	≤ 1.0
SO_3 (% mass)	0,15	<0.03	n.m.	n.m.	≤ 0.8
Chloride content (% mass)	≤ 0.03	≤ 0.03	≤ 0.003	≤ 0.003	
Los Angeles (LA) coeffecient	33	31	> 35	> 35	
Density P_{rd} (kg/m^3)	2400*	2250*	2570	2570	≥ 2000
Water absorption 24h (% mass)	6,9	6,8	1,3	1,3	
n.m.: not measurd					
[1]: Limit values in accordance to NEN-EN 12620/ NEN 5905					
*: ±100 kg/m^3					

3.2. Strengths development concrete mixture with bottom ash granulate

Concrete performance of pavement stones with BGF 2-8mm

The produced pavement stones were constructed out of two concrete layers, a thin top and thick bottom layer. Only the bottom layer comprises various replacements levels of BGF 2-8mm for natural gravel 2-8mm. The whole stone as specimen was tested on tensile strength development, from 0% up to 100% gravel replacement. The 7 days strengths were stable at around 3.7 N/mm^2. At 35 days, strength results slightly increased from 4.5 N/mm^2 to 5.1 N/mm^2 with increasing BGF replacements levels (from 0% BGF to 100% BGF, respectively). Finally, all mixtures comply with the strength limit of 3.5 N/mm^2 at 35 days related to the standard, as shown in Figure 3. To the best of our knowledge,

there are roughly three plausible reasons that could explain this strength increase effect. First, the improvement of inner particles attachment due to the introduction of less smooth and rectangular shaped BGF. This improvement enables a better mineral resilience between the aggregates and the cement binder, in comparison to the round and more smoothly shaped gravel. Second, the production of earth-moist concrete and its related low W/B ratio, is known as insufficient in case of generating an effective cement hydration. The mineral BGF matrix with its relatively high porosity and related high water absorption could act as inner aquifer which slowly releases in time resulting in more effective cement hydration and related strength growth. Third, the smaller sized BGF contains a relatively high percentage of bottom ash slag compared to the larger BGF fraction, which could act as reactive aggregate to gain additional strength.

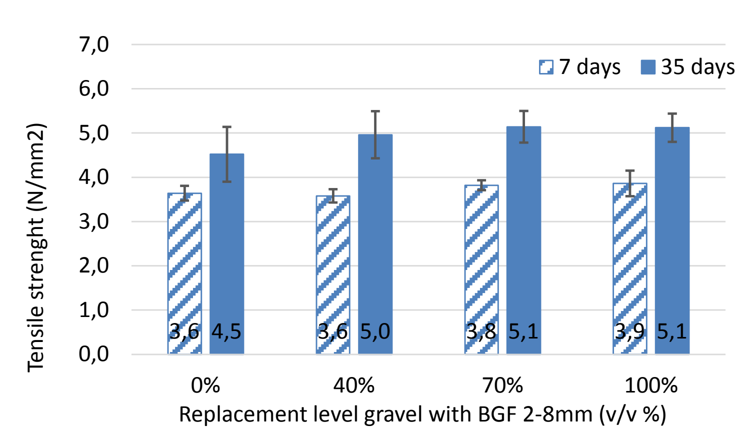


Figure 3: Pavement stone strength with various BGF contents [3].

Concrete performance of curb stones with BGF 8-16mm

The curb stone elements were similar to the pavement stones and also produced out of two layers of concrete where BGF was added only in the bottom layer. After 7 days, a stable flexural strength (6.0 N/mm^2) was gained at 0% to 40% of BGF contents however, strengths slightly decreased to 5.2 N/mm^2 at 70% to 100% of BGF contents, data shown in Figure 4. This overall effect is also reproduced after the 35 days strength development test. At 0% to 40% BGF addition, the 35 days strengths was on average 6.6 N/mm^2 and was decreasing towards an average of 5.8 N/mm^2 at higher <40% BGF contents. This average (5.8 N/mm^2) strength means about a 12% loss compared to the reference. Summarizing, a stable and one time strength loss at both 7 and 35 days was observed when more than 40% of BGF was added. However, all curb stone mixtures comply with the 35 days strengths limit of 5.0 N/mm^2, in accordance to the standard.

As far as known two possible suggestions for this strength decreasing effect could be considered. First, strength is influenced by the decline of particles hardness. The hardness of the

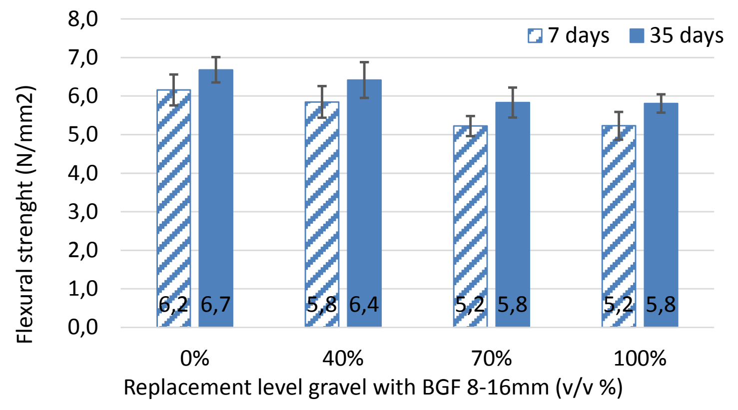


Figure 4: Curb stone strength with various BGF contents [3].

BGF 8-16mm (value ≥31) is slightly lower compared to the BGF 2-8mm (≥33) and both moderately lower than the natural aggregates (value ≥35), which might have resulted in a potential weaker matrix. Second, smoothness of particles can be of influence, as the BGF 8-16mm contains a relative high content of ceramics and glasses. The poor shape of these coarse glass and ceramic aggregates causes a decrease in adhesive strength between the BGF aggregate and the cement paste, resulting in a lower flexural strength [15]. Overall, when using only the BGF 2-8mm instead of 8-16mm fractions, like within the pavement stones, the strength loss effect could be further minimalized.

3.3. Leaching of concrete containing bottom ash granulate

Leaching of monolithic state concrete

An important parameter that determines the application of BGF as aggregate replacement in concrete is the emission of contaminants from the concrete to soil and ground water. Hence, the tank leaching test (NEN 7375) was performed on concrete curb stone (CS) samples to assess the leaching using gravel replacement rates from 0 to 100%. The results reported in Table 4 show that all the BGF containing concrete mixtures up to 100% gravel replacement, comply with the Dutch SQD limit values for monolithic construction materials. With increasing replacement rates of BGF, it even seems to result in slightly lower emissions of metals, although it is unclear whether this difference is significant.

Parameter	CS-0%	CS-40%	CS-100%	Limit monolithic material
pH start	11,6	11,6	9,8	no limit
pH end	11,9	11,9	11,5	no limit
Antimony	0,4	0,4	0,4	8,7
Arsenic	4,0	4,0	2,2	260
Barium	19,0	20,0	3,3	1.500
Cadmium	0,1	0,1	0,04	3,8
Chromium	4,0	4,0	2,2	120
Cobalt	2,4	2,4	1,3	60
Copper	4,0	4,0	2,2	98
Mercury	0,02	0,02	0,02	1,4
Lead	8,0	8,0	4,4	400
Molybdenum	0,8	0,8	0,6	144
Nickel	4,0	4,0	2,2	81
Selenium	0,6	0,6	0,3	4,8
Tin	1,6	1,6	0,9	50
Vanadium	8,0	8,0	4,8	320
Zinc	16,0	16,0	8,7	800
Fluoride	128	96	49	2.500
Chloride	88	80	470	110.000
Sulphate	960	960	1200	165.000
Bromide	2	2	5	670
Values are in mg/m^2				

Table 3: Curb stone strength with various BGF contents [3].

Leaching of granular state (crushed) concrete

It can be imagined that the bottom ash containing concrete will at some point end up as construction and demolition waste. This material is crushed to produce recycled aggregate (second life) suitable as concrete aggregate (monolithic application) or road base material or other granular construction applications. In that case, the material should be tested with a percolation leaching test according to the Dutch SQD regulation. This test was performed on crushed pavement stones (at 28 days old) containing 0, 40 and 100% of BGF, replacing the gravel content The leaching data is shown in Table 4. The results showed that the leaching of all crushed pavement stones complies with the Dutch SQD limit values for open (granular) application. Overall, there seems to be a slight increase of only salts release at higher BGF replacement e.g., chloride, sulfate and bromide leaching. However, theses emissions remained far below the limit.

4. Conclusions

This study addresses part of a broader research program on the characterization and performance of treated and washed MSWI bottom ash granulates as natural aggregate replacement within earth-moist concrete [3]. This study has obtained the following conclusions;

Parameter	PS-0%	PS-40%	PS-100%	Limit granular material
pH end	12,4	12,2	12,1	no limit
Antimony	0,01	0,01	0,02	0,32
Arsenic	<0.05	<0.05	<0.05	0,9
Barium	5,00	4,40	5,00	22
Cadmium	<0.001	<0.001	<0.001	0,04
Chromium	<0.05	<0.05	<0.05	0,63
Cobalt	<0.03	<0.03	<0.03	0,54
Copper	<0.05	0,10	0,20	0,9
Mercury	<0.0004	<0.0004	<0.0004	0,02
Lead	<0.10	0,26	<0.10	2,3
Molybdenum	0,07	0,07	0,11	1
Nickel	<0.05	<0.05	<0.05	0,44
Selenium	<0.007	<0.007	<0.007	0,15
Tin	<0.02	<0.02	<0.02	0,4
Vanadium	<0.10	<0.10	<0.10	1,8
Zinc	<0.20	<0.20	<0.20	4,5
Fluoride	1,2	1,2	1,4	55
Chloride	60	89	160	616
Sulphate	38	54	66	2.430
Bromide	1,0	1,1	1,6	20

Values are in mg/kg ds.

Table 4: Curb stone strength with various BGF contents [3]

- A water washing treatment in addition or compared to dry treatment enables a significant decrease of leachable contaminants. This mainly involves soluble salts, some heavy metals and organics structures as unwanted very fine and unburned particles are effectively removed from the bottom ash materials.

- The produced and tested BGF are fully in compliance with the standard EN 12620 (aggregates for concrete). The BGF particle distribution did not show large variations and was closely to that of the natural aggregates. However, to some extend the physical and chemical properties of BGF differ in comparison to the natural gravel. For example, a lower material density of ±2400 instead of 2600kg/m^3, a higher water absorption of 6.8 instead of 1.3% and a crushing resistance (LA index) of about 33 instead of >35.
- Within two types of earth-moist concrete mixtures and related construction elements (pavement- and curb stones), the coarse natural gravel fraction was replaced up to 100% with bottom ash granulate (BGF). Both mixtures, with increasing BGF contents, maintained their initial (reference) and required fresh and hardened physical and chemical performances, e.g. workability and strength, freeze thaw and leaching limits.
- Replacing natural gravel with BGF (up to 100%) did not affect the overall emission and leaching behavior of the monolithic state concrete. The leaching behavior and analyses of granular state, crushed BGF containing concrete, within a potential second life phase, showed that all measured elements are far below their limits values in accordance to the Dutch Soil Quality Degree (SQD) for granular (open) application. However, the results described in Keulen et al. [3] do also indicate that only crushing of freshly produced concrete might be too simple for a reliable estimation of the emissions in a second life phase because carbonation processes and weathering is not taken into account. The results presented in this paper indicate that it is necessary to assess potential release in a second life phase and a first estimate of such assessment is given.

Acknowledgements

The authors wish to express their gratitude to employees and main sponsor companies Van Gansewinkel Minerals, De Hamer which is part of the BTE groep and ECN and to the supporting company LBP Sight. Furthermore, we thank all the people who have helped together during both pilots of the granulate production and concrete element production.

Literature

[1] J. a. Meima and R. N. J. Comans, “Geochemical modeling of weathering reactions in municipal solid waste incinerator bottom ash,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 31, no. 5, pp. 1269–1276, 1997.

[2] P. Tang, M. V. a. Florea, P. Spiesz, and H. J. H. Brouwers, “Characteristics and application potential of municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ashes from two waste-to-energy plants,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 83, pp. 77–94, 2015.

[3] A. Keulen, A. Van Zomeren, P. Harpe, W. Aarnink, and D. J. S. Simons, “Characterization and performance of treated and washed MSWI bottom ash granulates as natural aggregate replacement within earth-moist concrete,” *Submitted*, 2015.

[4] S. Sorlini, A. Abbà, and C. Collivignarelli, “Recovery of MSWI and soil washing residues as concrete aggregates.,” *Waste Manag.*, vol. 31, no. 2, pp. 289–97, Feb. 2011.

[5] R. Cioffi, F. Colangelo, F. Montagnaro, and L. Santoro, “Manufacture of artificial aggregate using MSWI bottom ash.,” *Waste Manag.*, vol. 31, no. 2, pp. 281–8, Feb. 2011.

[6] W.-T. Kuo, C.-C. Liu, and D.-S. Su, “Use of washed municipal solid waste incinerator bottom ash in pervious concrete,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 37, pp. 328–335, Mar. 2013.

[7] M. V. A. Florea, *Secondary materials applied in cement-based products: Treatment , modelling and environmental interaction*, 1e ed. Eindhoven: CIP-DATA Library Technische Universiteit Eindhoven, 2014.

[8] P. C. Rem, C. De Vries, L. a. van Kooy, P. Bevilacqua, and M. a. Reuter, “The Amsterdam pilot on bottom ash,” *Miner. Eng.*, vol. 17, no. 2, pp. 363–365, Feb. 2004.

[9] L. Biganzoli, A. Ilyas, M. Van Praagh, K. M. Persson, and M. Grosso, “Aluminium recovery vs. hydrogen production as resource recovery options for fine MSWI bottom ash fraction.,” *Waste Manag.*, vol. 33, no. 5, pp. 1174–81, May 2013.

[10] B. Hu, P. Rem, and T. Van De Winckel, “Fine heavy non-ferrous and precious metals recovery in bottom ash treatment.” 2008.

[11] J. A. Meima and R. N. J. Comans, “The leaching of trace elements from municipal solid waste incinerator bottom ash at different stages of weathering,” *Appl. Geochemistry*, vol. 14, pp. 159–171, 1999.

[12] J. a Meima, R. D. van der Weijden, T. T. Eighmy, and R. N. . Comans, “Carbonation processes in municipal solid waste incinerator bottom ash and their effect on the leaching of copper and molybdenum,” *Appl. Geochemistry*, vol. 17, no. 12, pp. 1503–1513, Dec. 2002.

[13] G. Cornelis, T. Van Gerven, and C. Vandecasteele, “Antimony leaching from MSWI bottom ash: modelling of the effect of pH and carbonation.,” *Waste Manag.*, vol. 32, no. 2, pp. 278–86, Feb. 2012.

[14] J. M. Chimenos, M. Segarra, M. A. Fernandez, and F. Espiell, “Characterization of the bottom ash in municipal solid waste incinerator,” *J. Hazard. Mater.*, 1999.

[15] Y. Jani and W. Hogland, “Waste glass in the production of cement and concrete – A review,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 2, no. 3, pp. 1767–1775, 2014.

Authors:

A.Keulen MSc.
Faculty of the Built Environment
P.O. Box 513
5600 MB Eindhoven
The Netherlands

A.Keulen MSc.
W. Aarnink
Van Gansewinkel Minerals
Flight Forum 240
5600 CE Eindhoven
The Netherlands
arno.keulen@vangansewinkel.com

Dr. D.J.S. Simons
Kelvinbaan 40
3439 MT Nieuwegein
The Netherlands

Dr. A. van Zomeren
ECN
Westerduinwg 3

1755 LG Petten
The Netherlands
vanzomeren@ecn.nl

The Netherlands

P. Harpe
De Hamer
Weezenhof 9307
6536 AE Nijmegen

Yu, Q.L., Yuan, B., Gao, X., Brouwers, H.J.H.

Alkali activated ultra-lightweight concrete: an innovation on functionality and sustainability

1. Introduction

Alkali activated materials (AAM), in many cases interpreted using another term geopolymer, have attracted more and more attention due to the greatly reduced environmental impact they contribute compared to the ordinary Portland cement. This type of material generally exhibits better performances such as mechanical properties, durability, thermal properties and lower environmental impacts when compared to ordinary Portland cement. They can be classified into two types according to the calcium content in the raw materials. One is the high calcium system, having a C-A-S-H type gel as the main reaction product [1]. The other is the low calcium system, having N-A-S-H type gels with three-dimensional network as the major reaction product [2]. Recently attention is paid to blended alkaline systems that are produced by mixing calcium enriched precursors with aluminosilicates due to several modified properties such as setting times, workability, shrinkage, mechanical properties and durability [3], and promising progresses in understanding the blended system and those modified properties indicate a promising future [4;5]. Furthermore, the concept of ultra-lightweight concrete has great potential because of the flexibility it brings in terms of architectural design, mechanical property, thermal insulating property and durability. In the previous research, a mix design methodology was proposed to design ultra-lightweight concrete and results indicate the excellent performance of the developed concrete [6].
This research addresses the development of an alkali activated ultra-lightweight concrete (termed Geo-ULC), aiming at the application in monolithic concrete façade structure as both load bearing element and thermal insulator. The effect of the alkali activators type, including sodium hydroxide modified sodium silicate and sodium hydroxide modified sodium silicate further modified by sodium carbonate, on the properties of the developed concrete is investigated. The reaction kinetics of the alkali activation is evaluated by using isothermal calorimetry. Ground granulated blast furnace slag (GGBS) is used as the raw materials and moreover, substituting the GGBS by fly ash and limestone powder is researched.

2. Experiment

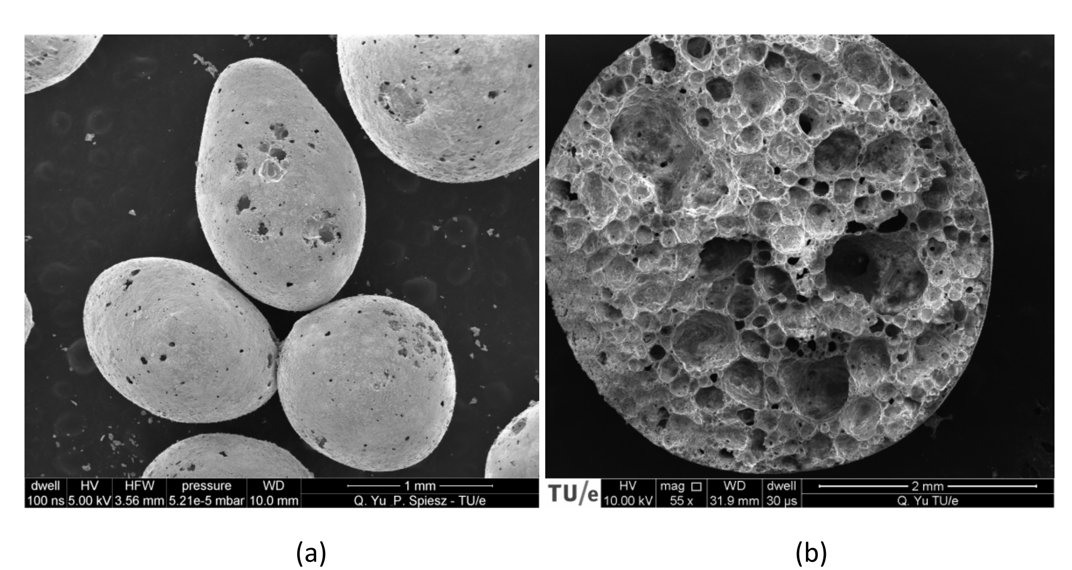
2.1 Materials

The solid materials used here are ground granulated blast furnace slag, class F fly ash and limestone powder. Their chemical compositions are shown in Table 1. The specific densities of GGBS, fly ash and limestone powder, determined using a gas Pycnometer (AccuPyc II 1340 Pycnometer), are 2924.6, 2301.5, and 2710 kg/m^3, respectively. The median particle size (d50) is 12.43 μm for slag, 22.06 μm for fly ash and 10.12 μm for limestone powder.

Table 1: Major chemical compositions of raw materials

Oxides (wt.%)	Fly ash	Slag	Limestone
SiO_2	54.6	34.4	0.84
Al_2O_3	24.4	13.3	0.24
CaO	4.44	37.4	53.96
MgO	1.43	9.89	1.01
Fe_2O_3	7.2	0.47	0.32
Na_2O	0.73	0.34	0.21
K_2O	1.75	0.47	0.34
SO_3	0.46	1.23	-
LOI	2.80	1.65	43.01

The lightweight aggregates used here are commercially available product manufactured from recycled glass. These LWA contain a number of air pores (cellular structure) encapsulated in rather closed and impermeable outer shells, as can be seen in Figure 1. The LWA have very low particle densities, which provide a great freedom for the design of lightweight concrete with desired low density, as can be seen in Table 2.



(a) (b)

Figure 1: SEM pictures of (a) external fracture surface, (b) internal structure.

Table 2: Properties of the lightweight aggregates.

Materials	Bulk density (kg/m^3)	Specific density (kg/m^3)	Crushing resistance (N/mm^2)
LWA A	300	540	>2.9
LWA B	250	450	>2.6
LWA C	220	350	>2.4
LWA D	190	310	>2.2
LWA E	170	300	>2.0

The activator used includes (a) sodium hydroxide pellets (analytical level) modified sodium silicate solution (27.69% SiO_2, 8.39% Na_2O and 63.92% H_2O by mass). (2) sodium hydroxide pellets (analytical level) modified sodium silicate solution (27.69% SiO_2, 8.39% Na_2O and 63.92% H_2O by mass), further modified by Na_2CO_3 (analytical level). The desired activator modulus (Ms, SiO_2/Na_2O molar ratio) was achieved by adding different amount of sodium hydroxide pellets into the sodium silicate solution. The required Na content is calculated from either the Na containing in (1) NaOH and Na_2SiO_3 , (2) NaOH and Na_2SiO_3 and Na_2CO_3. The mixed activator solution was cooled down to room temperature prior to further use. Distilled water was added in order to reach the desired water/binder ratios. An air-entraining agent (Cugla), with a density of 1.05 kg/l and resin acid soaps as active agent, is applied here to adjust the density of the lightweight concrete.

2.2 Mix design

A mix design methodology previously used for normal density mortars and concretes was considered for the design of the alkali activated ultra-lightweight concrete. This mix design tool is based on the insight that superior properties of a granular mix are achieved when a so-called geometric grading curve is designed and obtained. In the case of continuous distributions, the cumulative finer fraction of the entire mix is determined from the design method proposed by [7], reads:

$$P(D) = \frac{D^q - D_{min}^q}{D_{max}^q - D_{min}^q} \quad (1)$$

where P(D) is a fraction of the particles being smaller than size D, D is the particle size (μm), D_{max} and D_{min} are the largest and smallest particle size (μm), respectively, in the mix, and q is the distribution modulus.

This particle packing principle insight has been transformed into a numerical mix design, in which all the solid mixture ingredients, which all have their own particle size distributions (PSDs), are combined via a mathematical optimization routine, i.e. the “target curve” is approached best. The optimization of the particle size grading of the ingredients helps to increase the packing of the solids in the concrete mixture. This results in improved hardened state properties, a reduced water demand as well as an improved workability, since more water is available to act as lubricant between the particles [8]. This design methodology has been successfully applied to design earth-moist concrete [9], self-compacting concrete [10], gypsum based composite [11], lightweight concrete [12] and high performance concrete [13].

In addition to the targeted strength, a low thermal conductivity is also aimed in this study, while it is strongly related to the density and porosity of the composite [14]. Hence, a densified concrete developed applying this design concept will show an opposite effect, i.e. the resulting thermal conductivity will increase as the void content is minimized. Nevertheless, the low density will be achieved by applying a lightweight material as aggregate (LWA) instead of normal density aggregates, and furthermore by applying an air-entraining agent. Three recipes were designed and the alkali modulus, Na content and water dosage were determined based on the preliminary research, as listed in Table 3.

Table 3: Mix design of the ULWC (kg/m^3).

Materials	Mix 1	Mix 2	Mix 3
GGBS	243.38	466.5	233.25
Fly ash	146.02	0	93.3
Limestone powder	97.34	0	139.95
Waterglass	84.38	96.04	96.04
NaOH	15.98	7.66	7.66
Na_2CO_3	0.0	23.92	23.92
Water	143.26	151.6	151.6
LWA A	26.36	26.36	26.36
LWA B	39.54	39.54	39.54
LWA C	30.34	30.34	30.34
LWA D	53.32	52.32	52.32
LWA E	63.7	63.7	63.7
Air entraining agent	0.657	0.675	0.675

2.3 Experimental program

The reaction kinetics was studied by an isothermal calorimeter. The solid raw materials were firstly mixed with the activating solution externally for about 1 min with vibration, then the mixed paste was injected into an ampoule and loaded into the calorimeter. All measurements were conducted for 120 h under a constant temperature of 20 °C.
Further experiments were performed on both fresh and hardened concrete. The slump tests of the fresh concrete were carried out following EN 12350-2:2009 [15]. The flow table tests were performed following EN 12350-5:2009 [16]. The density of the fresh concrete was determined following EN 12350-6:2009 [17], using a container with a volume of 8.0 dm^3. The air content in fresh state was determined experimentally. Firstly the fresh mixes were poured into a cylindrical container of a known volume, followed by compaction on a vibration table. Then, the mass of the concrete was measured and, assuming that the fresh concrete is homogeneous, the air content was derived from the density difference between the designed and prepared concrete. Samples with the size of 150 × 150 × 150 mm^3 were then cast for further testing. The LWAC was produced using a planetary concrete mixer following a normal concrete production procedure and the concrete was vibrated for about 30 s using a vibration table. Then the samples were covered with a plastic foil to prevent moisture loss. Subsequently, the samples were stripped from molds after 24 hours from casting, and stored in a climate chamber with a relative humidity of over 95%, at room temperature (~20°C), following EN 12390-2:2000 [18], until the test age was reached.
The apparent density of the samples in hardened state was determined in both ambient conditions and oven dry conditions, by calculating from the measured size and mass of the samples. The compressive strength tests were performed on cubes with the size of 150 × 150 × 150 mm^3 by applying a load rate of 10.0 kN/s until fracture. Prior to the thermal conductivity measurement, the samples were dried in a ventilated oven at 105 °C until a constant mass, following EN 12390-7:2009 [19]. Then, the samples were cooled down to the room temperature. Subsequently, the thermal conductivity tests were performed on these samples employing a heat analyzer. The analyzer applies a dynamic measurement method to determine simultaneously the volumetric heat

capacity (J/(m^3·K)) and the thermal conductivity (W/(m·K)) of materials with a measurement time of about 8-16 minutes. The measurement is based on the analysis of the temperature response of the tested sample to heat flow impulses, while the heat flow is excited by electrical heating of a resistor heater inserted into the probe which is in direct contact with the test sample.

3. Results and discussion

3.1 Reaction kinetics

The normalized heat flows of the new binders within the test period are shown in Figure 2.

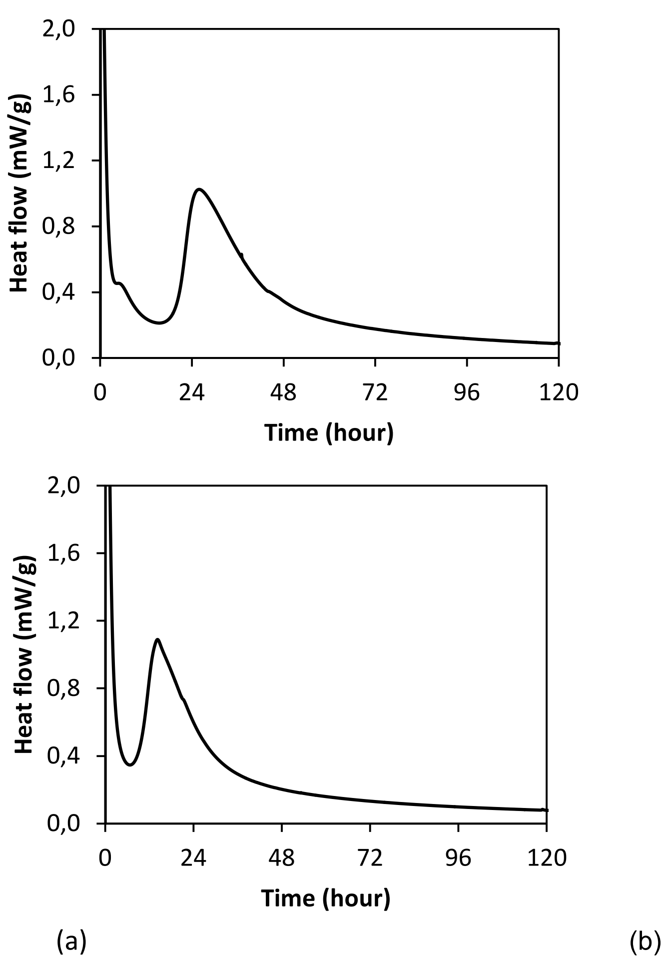


Figure 2: Normalized heat flow of the applied alkali activated binders (a) blended raw materials activated by water glass, (b) GGBS activated by ternary activator.

The presented calorimetric curves are in accordance with the previous studies on silicate activated slag or its mixtures [5], which show four typical reaction stages including initial dissolution, induction, acceleration and stable period. The acceleration peaks of the two mixtures are located at different times of about 30 and 14 hours after mixing, respectively. This is assigned to the massive formation of reaction products from dissolved Ca, Si and Al units. It is clearly shown that when the raw materials are blended GGBS, fly ash and limestone powder, the heat evolution peak significantly shifts to later locations, surprisingly both show similar intensities. This demonstrates

the remarkable effects of the slag content on the early age reaction. Under alkali activation, the breakdown of a calcium enriched structure is easier than Si and Al dominated ones such as fly ash. Thus a higher slag content will lead to a larger amount of available Si, Al and Ca units in solution, and consequently a more intense dissolution and faster reaction process.

3.2 Fresh state behaviour

In overall, all the developed mixes show very good workability, no traces of segregation or bleeding were observed while performing the workability tests. The slump results show that Mix 1 (110 mm) can be classified in the slump class of S3 and Mix 2 (270mm) in S5, according to EN 206-1:2000. The flow table test results show that Mix 1 (550 mm) falls under the flow class of F4 and Mix 2 (640 mm) under F6. Here especially Mix 3 shows an excellent workability, with a flow of 670 mm without jointing that shows self-compacting characteristics. The better workability in the case of Mix 3 can be explained by the incorporated fly ash and limestone powder, as confirmed in a previous research [5].

The fresh state densities of the concrete mixtures are calculated from the measured mass and the fixed volume, yielding between 950 kg/m^3 (Mix 1), 890 kg/m^3 (Mix 2) and 830 kg/m^3 (Mix 3), respectively. The determined air contents in the developed ULWAC show 0 (Mix 1), 6.7% (Mix2) and 11.9% (Mix 3), respectively. This indicates the used Na_2CO_3 may have an positive effect on the efficiency of the air entraining agent, this might be explained by the reduced pH condition in the prepared alkali activator, which is also confirmed by Mix 1 as under a high pH condition the air entraining agent is not effective. The air content is higher in Mix 2 compared to that of Mix 3, which can be explained by the better workability of Mix 3 that contributes to a higher efficiency of the used air entraining agent.

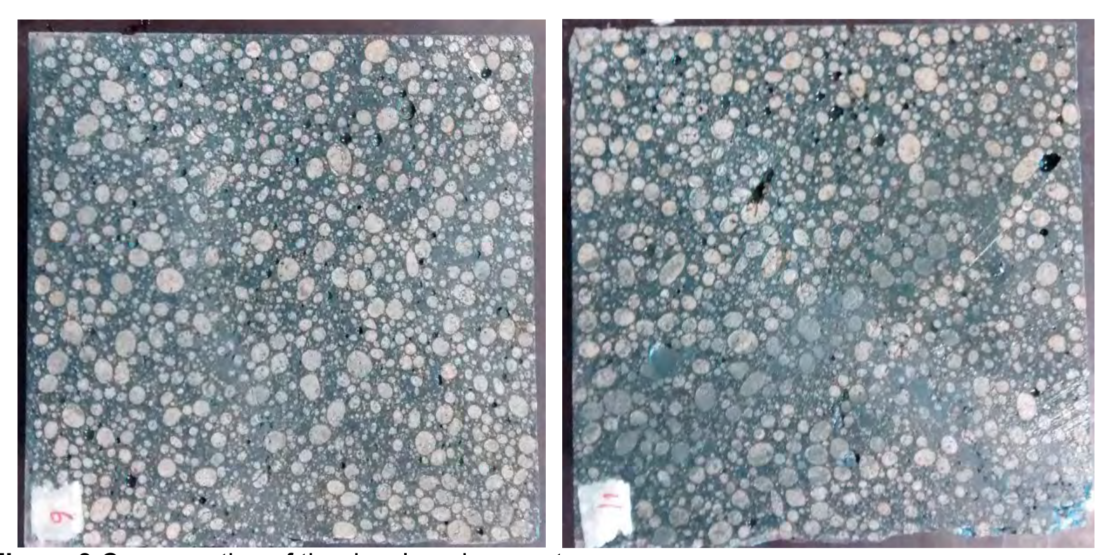


Figure 3:Cross-section of the developed concrete.

3.3 Microstructure

As already explained, in the development of lightweight concrete, a proper spatial distribution of lightweight aggregates is crucial especially when LWAs of a very low density are used. In the present study the used LWAs have a very low density, as listed in Table 2, holding in the range of 300 - 540 kg/m^3, indicating a very high segregation

potential of the cement paste from the LWA if the mixture is not properly designed. Therefore, the distribution of the LWAs in the concrete matrix was investigated.
Figure 3 shows the cut surface of the selected samples after performing the compressive strength test. As can be seen in this figure, in all the developed mixtures the LWAs are very homogeneously and evenly distributed in the concrete matrix. This confirms that there was no segregation in the mixtures developed in the present study, indicating the suitability of the applied concrete design method as well as the sufficiently high viscosity of the binder paste.

3.4 Compressive strength

The 7 and 28 day compressive strength of the developed ultra-lightweight concrete are shown in Figure 4. All the three concretes show a compressive strength of over 10 N/mm^2 at 28 days. In addition, As can be seen in Figure 4, the compressive strength of all the samples at the age of 7 days has already reached over 85% of their strengths at 28 days. This is in line with the authors' previous study [19] and also with [1] where cement is applied as binder. Mix 1 shows a slightly higher 28-day compressive strength compared to Mix 2 and Mix 3. This can be explained from the binder composition as in Mix 2 and Mix 3 Na_2CO_3 is applied as part of the alkali activator while from literature in general water glass provides the best activation efficiency in terms of strength. Under the same alkali activator, Mix 2 shows a faster strength development at the early age. This also confirms the low reactivity of fly ash, or the dissolved Si and Al units from fly ash exhibits much less influence than the Ca from slag on strength at the early age under ambient curing condition.

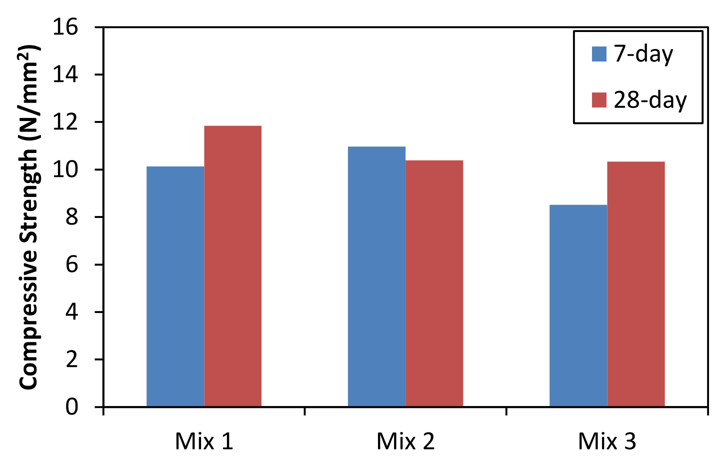


Figure 4: Compressive strength of the developed ULWC.

3.5 Thermal conductivity

All the three developed concrete shows very good thermal physical property, reflected by the very low thermal conductivities. The thermal conductivities of the three mixtures are 0.14, 0.13 and 0.13 W/(m·K), respectively, measured to the samples under oven dry conditions at 28 days age. Figure 5 provides a comparison between the compressive strength and thermal conductivities of different types of concrete available in the literature [12;20-23]. In this Figure, also the results of the previously developed ultra-lightweight concrete based on cement is shown. It can be clearly observed that the presented results in this study show excellent thermal properties, indicated by at this thermal conductivity range the compressive strength of the Geo-ULC is much

higher than other reported data. While it can also be seen that the results shown in this study fall into the same range of the results obtained from the ultra-lightweight concrete developed in the previous study, as shown in this Figure.

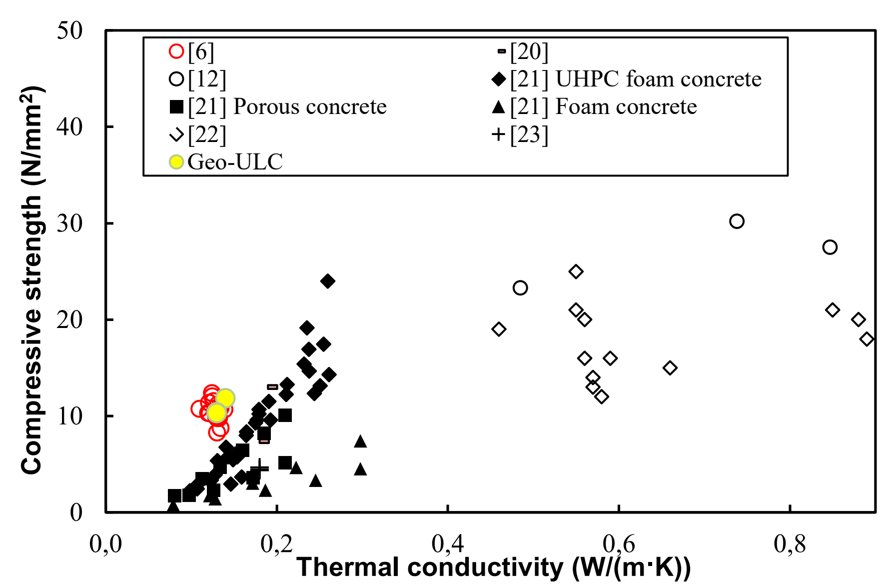


Figure 5: Thermal conductivity vs. compressive strength

4. Conclusions

This study presents the development of an alkali activated ultra-lightweight aggregates concrete (Geo-ULC), aiming at a good balance between mechanical properties and thermal conductivity, thus performing as both load bearing element and thermal insulator. Based on the presented study, the following conclusions can be reached:

- Alkali activated materials show their effectiveness as binder for developing ultra-lightweight concrete;
- The reaction kinetics of the designed binders are investigated and the influential factors are evaluated;
- The developed Geo-ULC has a very good workability and all the lightweight aggregates are homogeneously distributed in the concrete matrix;
- The developed Geo-ULC shows a 28-day compressive strength above 10 N/mm^2, and a thermal conductivity of about 0.13 W/(m·K).

5. Acknowledgements

The authors wish to express their gratitude to the following sponsors of the Building Materials research group at TU Eindhoven: Rijkswaterstaat Grote Projecten en Onderhoud; Graniet-Import Benelux; Kijlstra Betonmortel; Struyk Verwo; Attero; ENCI HeidelbergCement; Rijkswaterstaat Zee en Delta-District Noord; Van Gansewinkel Minerals; BTE; V.d. Bosch Beton; Selor; GMB; Geochem Research; Icopal; BN International; Eltomation; Knauf Gips; Hess AAC Systems; Kronos; Joma; CRH Europe Sustainable Concrete Centre; Cement & Beton Centrum; Heros and Inashco (in chronological order of joining).

References

[1] Brough AR, Atkinson A: Sodium silicate-based, alkali-activated slag mortars: Part I. Strength, hydration and microstructure. Cem Con Res 2002;32:865-879.

[2] Granizo ML, Alonso S, BlancoGÇÉVarela MT, Palomo A: Alkaline activation of metakaolin: effect of calcium hydroxide in the products of reaction. J Am Ceram Soc 2002;85:225-231.

[3] Rashad AM: A comprehensive overview about the influence of different admixtures and additives on the properties of alkali-activated fly ash. Materials & Design 2014;53:1005-1025.

[4] Gao X, Yu QL, Brouwers HJH: Reaction kinetics, gel character and strength of ambient temperature cured alkali activated slagGÇôfly ash blends. Const Build Mat 2015;80:105-115.

[5] Gao X, Yu QL, Brouwers HJH: Properties of alkali activated slagGÇôfly ash blends with limestone addition. Cem Con Comp 2015;59:119-128.

[6] Yu QL, Spiesz P, Brouwers HJH: Ultra-lightweight concrete: conceptual design and performance evaluation. Cem Con Comp 2015;61:18-28.

[7] Brouwers HJH, Radix HJ: Self-compacting concrete: theoretical and experimental study. Cem Con Res 2005;35:2116-2136.

[8] Yu QL. Design of environmentally friendly calcium sulfate-based building materials. Towards an improved indoor air quality. 2012. PhD thesis. Eindhoven University of Technology, the Netherlands.

[9] Hüsken G, Brouwers HJH: A new mix design concept for earth-moist concrete: A theoretical and experimental study. Cem Con Res 2008;38:1246-1259.

[10] Hunger M. An Integral Design Concept for Ecological Self-Compacting Concrete. 2010. PhD thesis. Eindhoven University of Technology, the Netherlands.

[11] Yu QL, Brouwers HJH: Development of a self-compacting gypsum-based lightweight composite. Cem Con Comp 2012;34:1033-1043.

[12] Yu QL, Spiesz P, Brouwers HJH: Development of cement-based lightweight composites - Part 1 : mix design methodology and hardened properties. Cem Con Comp 2013;44:17-29.

[13] Yu R, Spiesz P, Brouwers HJH: Mix design and properties assessment of Ultra-High Performance Fibre Reinforced Concrete (UHPFRC). Cem Con Res 2014;56:29-39.

[14] Yu QL, Brouwers HJH: Microstructure and mechanical properties of +¦-hemihydrate produced gypsum: an insight from its hydration process. Const Build Mat 2011;25:3149-3157.

[15] BS-EN 12350-2: Testing fresh concrete - Part 2: Slump-test. 2009.

[16] BS-EN 12350-5: Testing fresh concrete - Part 2: Flow table test. 2009.

[17] BS-EN 12350-6: Testing fresh concrete: Density. 2009.

[18] EN 12390-2: Testing hardened concrete Part 2: Making and curing specimens for strength tests. CEN European Committee for Standardization 2009.

[19] EN 12390-7: Testing hardened concrete Part 7: Density of hardened concrete. CEN European Committee for Standardization 2009.

[20] Zareef Me: Conceptual and structural design of buildings made of lightweight and infra-lightweight concrete. 2010.

[21] Schauerte M, Trettin R. Neue Schaumbetone mit gesteigerten mechanischen ind physikalischen Eigenschaften. Proceedings of the 18th Ibausil, International Conference on Building Materials , 2-0066-2-0072. 2012. Bauhaus-Universitat Weimar. Weimar, Germany.

[22] Topçu IB, Uygunoglu T: Effect of aggregate type on properties of hardened self-consolidating lightweight concrete (SCLC). Const Build Mat 2010;24:1286-1295.
[23] Kralj D: Experimental study of recycling lightweight concrete with aggregates containing expanded glass. Process Safety and Environmental Protection 2009;87:267-273.

Authors:

Dr. Q.L. Yu MSc.; B. Yuan MSc.; X. Gao MSc.; Prof.dr.ir. H.J.H Brouwers
Department of the Built Environment
Eindhoven University of Technology
P.O. Box 513
5600 MB Eindhoven
The Netherlands
q.yu@bwk.tue.nl

Lehmann, C., Meng, B., Němeček, J.

Investigations on the process of autoclaving Ultra-High Performance Concrete (UHPC)

1. Indroduction

Concrete technology results more and more in the development of materials with enhanced properties, such as high strength, higher durability and increased ecological compatibility. One exceptional example is Ultra-High Performance Concrete (UHPC). Its advantages are very high compressive strength and an improved durability, caused by their dense micro structure [1]. Curing under water vapor saturation pressure (autoclaving) can improve these properties by affecting the micro structure and better the mechanical properties of UHPC. Autoclaving leads to an enhanced cement hydration and accelerated reaction rate of supplementary cementitious materials (SCM) and mineral additions [2]. Used at the production of aerated autoclaved concrete (AAC) and sand-lime bricks, the process of autoclaving is well known, especially in highly porous systems. One well known requirement to autoclave effectively is a porosity of at least 10%. There is no sufficient heat transfer and also not enough water available if the porosity is lower [3].
Nevertheless, autoclaving also works in the dense structure of UHPC with porosities lower than 2%, as former investigations have shown [2, 4]. There is only a visible difference between the outer parts of the samples compared to their core. Investigations on the chemistry, the micro structure as well as the mechanical properties where performed to find an explanation to this effect and to explain the functionality of autoclaving UHPC in spite of the low porosity.

2. Experimental program
2.1. Raw Materials

The mix design of the UHPC was based on Portland cement CEM I 52.5 R, silica fume, and aggregate with 2 mm maximum size. The cement was replaced in parts by class F fly ash (FFA) or ground granulated blast furnace slag (GGBFS). Quartz filler (QF) is used to optimize the particle size distribution. The self-compacting properties of the mixtures were adjusted with a polycarboxylate superplasticiser. The composition of the mixtures is given in Table 1.
Three different samples are investigated. Sample 1 is made by using FFA and quartz aggregate (QA), sample 2 contains GGBFS and QA. Basalt aggregate (BA) and FFA are used for sample 3. The specimens were demoulded one day after casting and autoclaved for 8 hours at 180 °C and 13 bar water vapor saturation pressure.

Tab.1: Composition of the UHPC mixes (* including 70% water by weight (36.1 kg/m³))

Constituent	Content
Cement (kg/m³)	760
Silica fume (kg/m³)	74.0
Aggregate 0-2.0 mm (kg/m³)	970
Suppl. cementitious material (kg/m³)	76.0
Quartz filler (kg/m³)	248
Water (kg/m³)	198
Superplasticiser (kg/m³)*	51.5
water/cement ratio	0.31
water/binder ratio	0.26

2.2. Experimental Process

The micro chemical analyses were performed on polished cross sections with EDX by a scanning electron microscope (SEM) and on pulverized samples using x-ray diffractometry (XRD). The EDX-measurements were plotted as Ca-normalized element ratios of Si vs. Al and Si vs. S. This method gives a good indication of the phase composition but requires a large number of measurements to obtain reliable results [5]. The micro structure was investigated by light microscopy and also by SEM. Additionally, the mechanical properties of the cement stone is investigated by using nanoindentation on polished sections.

3. Results and discussion

First of all, the existence of a difference between rim and core is observed by light microscopy. Figure 1 shows the sample with BA and FFA exemplary. The outer part, with around 5 mm in thickness, is brighter than the inner part. The same effect is observable in the other samples.

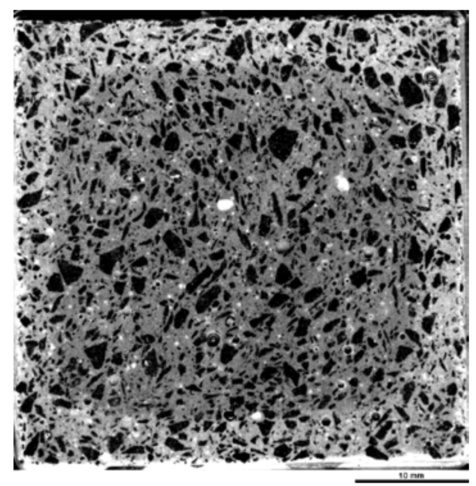


Fig. 1: Contrast-optimized picture of sample 3 thin section taken by light microscopy. The difference between core and rim is clearly visible.

3.1. Phase identification

Following, all results are described at sample 1. The results for sample 2 and 3 are comparable, so there is no additional information by presenting them. The observations lead to the assumption, that there is a difference in the phase composition or the micro structure. Therefore the cement paste is investigated by SEM-EDX at first. The results of sample 1 for the CSH phase analysis is given in figure 2. It is obvious, that no change in the phase composition from the inner to the outer parts occurs. The Si-Ca-ratio is mainly between 0.6 and 0.9, the Al-Ca-ratio remains at 0.05 to 0.13. Nearly the same result is revealed at the other samples, there is also no change in the composition between the inner and outer parts at all.

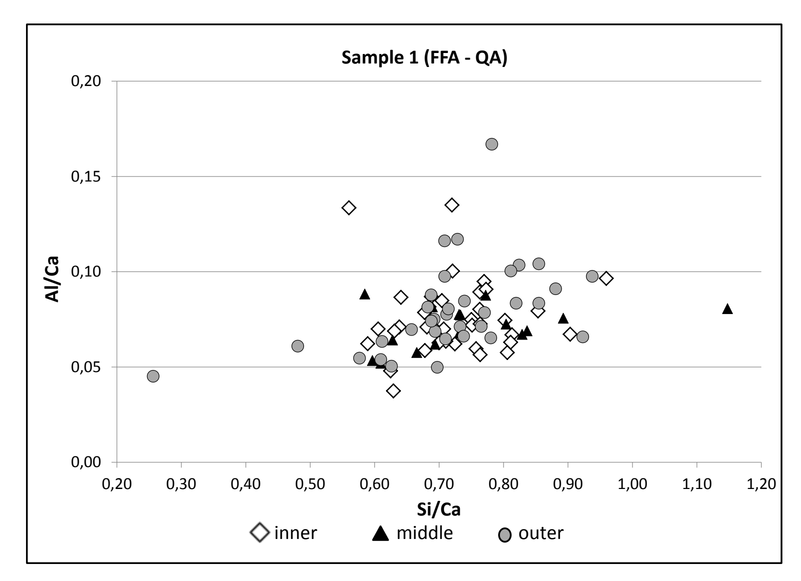


Fig. 2: Plot of Si/Ca to Al/Ca ratios of CSH phases in sample 1.

Investigations on the S-rich phases follow. Again, no significant change in the composition can be observed. Figure 3 shows the results of sample 1. The S-Ca-ratio is stable between 0.01 and 0.10.

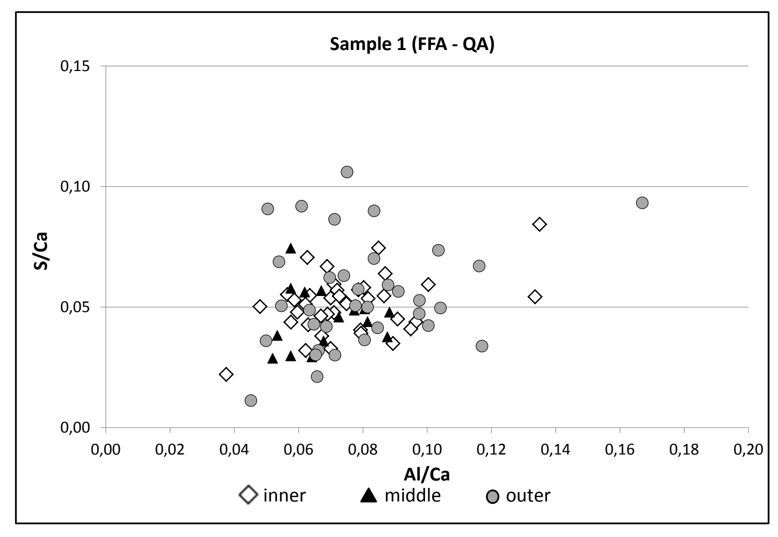


Fig. 3: Plot of Al/Ca to S/Ca ratios of CSH phases in sample 1.

The results of SEM-EDX are confirmed by XRD measurements, where no difference in the phase composition between the inner and the outer parts can be observed. It can be concluded, that no difference in the phase composition of the UHPC samples is detectable. As consequence, there might be a difference in micro structure.

3.2. Microstructure

The micro structure is investigated with SEM, at first. Figure 4 shows back scattered electron pictures of the rim and the core. There is no visible difference, neither at the hydration rate nor in the porosity. The pictures shows, that the same microstructure is present in the inner and the outer parts.

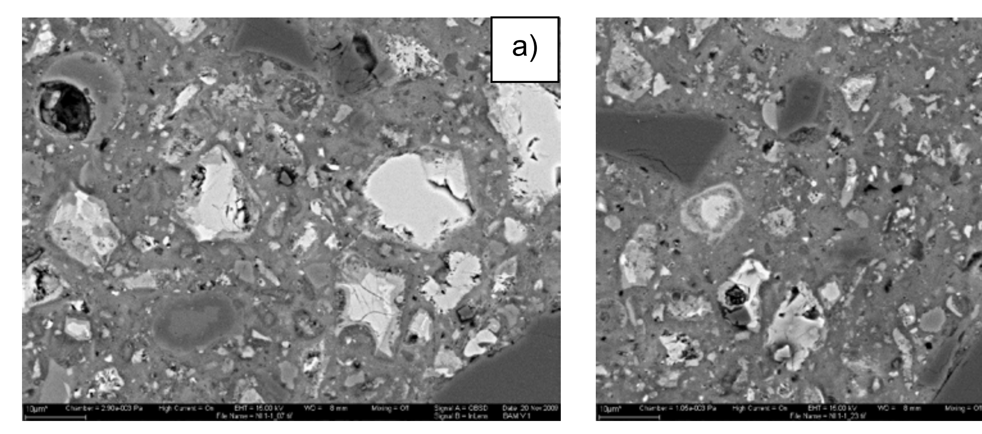


Fig. 4: SEM micrographs of sample 1; a) outer zone, b) inner zone. The hydration rate as well as the porosity is the same in both zones.

To evaluate any differences in the mechanical properties of the cement stone, nanoindentation measurements were performed by the faculty of civil engineering of the Czech technical university in Prague [6]. The same polished sections as used in SEM analysis were reused for nanoindentation. Therefore, locations without large pores or large aggregate grains were selected to avoid influences by them. A maximum indents depth of around 200 nm was chosen. The loading and unloading are performed with 24 mN/min and was hold for 10 seconds on the peaks of every point. The distance between the points is set to 15 µm in both directions.

The result of the measurement on sample 1 is shown as heat maps in figure 5. The pictures show elastic modulus of each point. Points with very high e-modules (over 60 GPa) are mainly aggregates or remnant clinkers. Points below 10 GPa show reduced strengths assumedly near pores. The main part of cement paste shows values between 15 and 50 GPa.
On both pictures are high e-modulus visible, which indicates aggregates near below the surface of the sample. Also, areas with small pores beneath the surface are shown. Nevertheless, the cement paste is homogeneous distributed. And again, no obvious difference is visible between the measurements of inner and outer parts.

The results are also transformed to histograms of elastic modulus and hardness (figure 6). The graphs show a clear similarity of the inner and outer zones, whether it is elastic modulus or hardness.

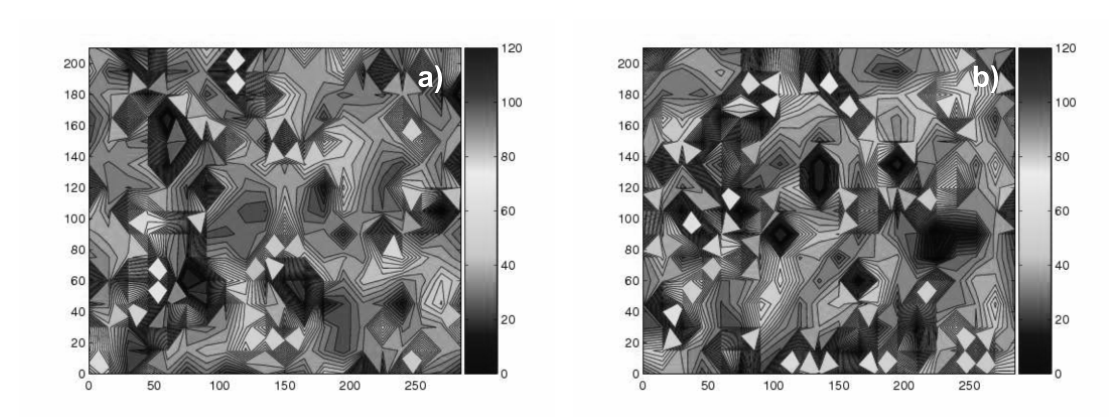


Fig. 5: Maps of elastic modulus; a) outer zone, b) inner zone. Cement paste is represented by the grey color. The maps show no difference in between inner and outer zone.

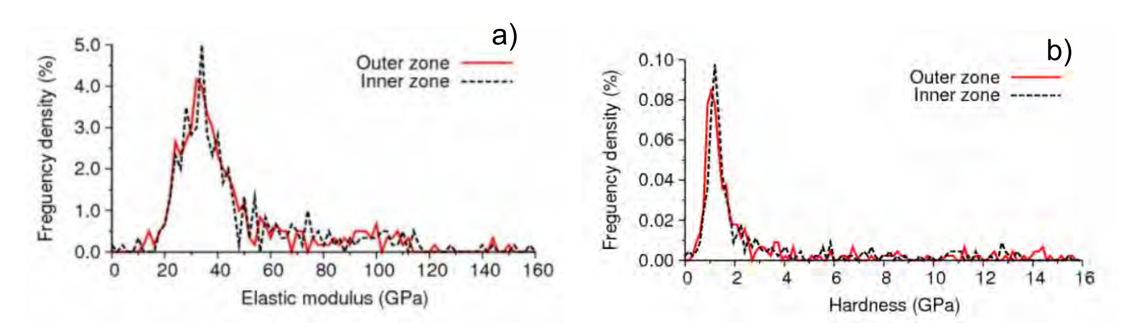


Fig. 6: Histograms of nanoindentation measurements of sample 1; a) Elastic modulus, b) Hardness.

4. Conclusions

All investigations which are performed shows, that there is no measurable difference between the core and the outer zone of the specimens, except that visible effect. There is no difference in the phase composition of the cement paste, it is no change in the mechanical properties and there is no change in microstructure. So, although the outer zone is brighter, there is no change in the general behavior at all. Nevertheless, it can be assumed, that the visible effect is a result of autoclaving. Maybe there are some leaching effects in the outer zone, where autoclaving works on the known mechanisms, but does not affect the properties of the samples.

Regarding the results of this study, it is proven that autoclaving works at the complete UHPC sample in the same way. The remaining question is: Why does it work in the core, too? In former studies is shown, that heat treated UHPC show some kind of inner autoclaving in the samples, but it produces a lot of cracks, based on the temperature dependent stress between the outside and the core of the samples [2]. This inner autoclaving is based on the accelerated dehydration during the thermal curing. CSH, containing a lot of water, like tobermorite or jennite, are dehydrated and form new CSH, containing less water, like foshagite or xonotlite. The excessive water is used for the progressive hydration of remnant clinkers and secondary cementitious materials, as it is known before. Contrary to the pure thermal curing, autoclaving include a water vapor saturation pressure, which is given on the surface of the samples. At consequence, no

water can exhaust from the sample. The UHPC did not dry out, not on the surface and not in the core. In this way, the whole sample body is autoclaved, although just 5 mm from the surface is autoclaved directly.

Acknowledgement

The authors would like to thank Sascha Dieter and Romeo Saliwan-Neumann for their assistance and provision of electron microscopy. The support of Xella International GmbH by autoclaving samples is gratefully appreciated.

References

[1] de Larrard, F., Sedran, T.: Optimization of ultra-high-performance concrete by the use of a packing model. Cement and Concrete Research 24 (1994), S. 997-1009

[2] Müller, U., Meng, B., Kühne, H.-C., Němeček, J., Fontana, P.: Micro texture and mechanical properties of heat treated and autoclaved Ultra High Performance Concrete (UHPC), Schriftenreihe Baustoffe und Massivbau, Heft 10, Universität Kassel (2008), S. 213-220

[3] Gundlach, H., Hörster, E., Rademacher, G.: Der Einfluss der Reaktionsraumgröße bei der Synthese der Calciumsilikathydrate, 2. Internationales Symposium für dampfgehärtete Kalziumsilikat-Baustoffe, Hannover, 1969

[4] Lehmann, C.: Neue Perspektiven für Ultra-Hochleistungsbeton durch gezielte Beeinflussung des Nanogefüges, Dissertation, TU Berlin/BAM, (2013), 193 Seiten

[5] Scrivener, K. L.: Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification. Cement and Concrete Composites 26 (2004), S. 935–945

[6] Němeček, J.; Lehmann, C., Fontana, P.: *Nanoindentation on Ultra High Performance Concrete System*, Chemicke Listy 01 (2011) 105, S. 656-659

Autors:

Dr.-Ing. Christian Lehmann — c.lehmann@tu-berlin.de
Technische Universität Berlin
Gustav-Meyer-Allee 25
13355 Berlin

Dir. u. Prof. Dr. Birgit Meng — birgit.meng@bam.de
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
Unter den Eichen 87
12205 Berlin

Dr.-Ing. Jiří Němeček — jiri.nemecek@fsv.cvut.cz
Czech Technical University in Prague
Thákurova 7
166 29 Praha 6

Petrova T.M., Poletaev A.V., Sorvacheva Y.A., Chistiakov E.Y.

Application of fracture mechanics methods for the assessment of crack resistance of slag-alkaline binders based concretes

1. Indroduction

The interest to evaluation of the damage process of the concrete under different stress conditions increases ever more in recent years. It is explained by rising of requirements to its quality and by expanding of application area and operating conditions as well as using for its production relatively new types of binders. Slag-alkaline binder materials refer to them.
The correlation between the critical stress intensity factor (K_{1C}) and structure and strength of the slag-alkaline based concrete was discovered in this work. It is shown that high-performance slag-alkaline based concretes have higher values K_{1C} and allow larger maximum size of cracks at the same level of loading in compare with Portland cement based concrete what determines their high performance properties and characteristics. The possibility of directional influence of slag-alkaline based concrete on deformability by introduction to its composition additives that increase the crystallineness of new formations was confirmed.
The tests results on samples of the concrete after laboratory storage as well as drilled out the operated constructions which confirm the conclusions based on the applyingfracture mechanics methods were shown.

2. Materials and test methods

Slag-alkaline concrete with various strength that has hardened both under normal conditions and steam curing at T = 353 K, mixing by water glass with Ms = 1.5 density of 1200 ... 1300 kg / m3 was used in this study. Basicity factor of granulated blast furnace slag was 1.04; specific surface area after grinding Ssp. = 320 ÷ 340 m2 / kg.

Standard samples 4x4x16 cm at loading by scheme of three-point bending was used in the investigations [1].
The relative deformations of the stretched fibers of the lower zone of samples were determinated and graphs of "stress-strain" were build. The digital indicator strain was used as a recording device. The basic criteria of crack resistance were determined by the obtained experimental data. The deviation of the curve "stress-strain" from the straight direction at the beginning of loading is considered a consequence of the presence of microcracking to the crack tip in the zone of brittle material. This is confirmed by the measurements during the test the speed of passage of ultrasound through loadable sample. It was noted that the time corresponding to a deceleration of the ultrasonic wave in the material, corresponds to the beginning of a well visible non-linearity area in the graph. This non-linearity has nothing to do with the phenomenon of plasticity, which is observed in materials having a pronounced crystalline nature and caused by the motion of dislocations under load.

The critical crack length - a_c is a derivative of the fracture toughness, and shows which size of the cracks in the construction material is allowable, if there are this voltage. Limiting flexural stretch εpr, e.o.d. (1 e.o.d. = 0.0001 or 6.10 micron / m) was

determined by the difference in the readings of the instrument before and after the load with the gauge factor of applied strain gauges. If necessary to obtain the values of elongation under pure tension it can be used fixed in many studies ratio $\frac{\varepsilon_{пр}^{p.u}}{\varepsilon_{пр}^{p}} = 2.0$.

It has been tested 30 series, each of which consisted of 18 samples: Six samples were tested in bending, 12 - fracture toughness. To clarify the methodology of the experiments the effect of a cut on the value of the above criteria of fracture toughness was evaluated.

Data on the effect of the artificial cracks on the strength of mortar and concrete - are contradictory. [2] It is believed that the ratio of the strength of notched strength to similar samples without notch decreases with increasing depth of cut and, after passing through a minimum, it grows larger.

Several authors found that the cement stone is the most sensitive to the presence of the incision, while strength reduction can reach 50%.

Initiating crack on the part of samples to a depth equal to 1/3 of the height was deposited by diamond disk thickness of 0.8 mm in our investigations. The depth of Initiating cut was refined after the test samples.

3. Results

The phenomenon of destruction of concrete and reinforced concrete is a complex multistage process of emergence, growth and development of cracks. To predict the behavior of designs and reliability of the parameters of their destruction is necessary to know how to quickly grow a crack in the material, and consequently, how quickly would decrease the residual strength. The term "fracture mechanics" includes the portion of the science of strength of materials and structures, which is connected with the study of the carrying capacity of the body with the initial fracture, as well as the study of various laws of their development. Despite the great advances made in the application of fracture mechanics to metals and ceramic materials, the limits of its applicability for concrete are less understood.

Table. 1 shows the results of tests of samples with a cut for bending and without the age of 28 days.

Tab.1:
The impact of the incision on criteria of fracture toughness of slag-alkaline concrete

Test method	$R_{p.u}$, MPa	K_{Ic}, MPa·m$^{0.5}$	a_c sm	$\varepsilon_{пр}^{изг} \cdot 10^4$	$R_{сж}$, MPa
With incision	5.80	$\frac{1.26}{72.4}$	$\frac{1.51}{75.9}$	$\frac{5.86}{96.0}$	59.1
Without incision	6.96	$\frac{1.74}{100}$	$\frac{1.99}{100}$	$\frac{6.1}{100}$	62.2

Note. The denominator shows the parameter value as a percentage compared to the corresponding results for the samples without incisions.
K_{Ic} – critical stress of intensity factor.

The value K_{Ic} decreased on approximately 27% by using testing techniques of samples with incision that is broadly consistent with those obtained by other authors.

To evaluate the effect of hardening conditions, the age and density of the concrete alkali component on the crack resistance of slag-alkaline concrete samples were tested at the age of 28 days to two years (Table. 2, 3).

Analysis of the results of research led to the conclusion about ambiguity of impact of the above factors on the fracture toughness criteria. It is noted that with the increasing age of the concrete within the boundaries of a constant density of the alkaline component is an increase K_{Ic} and a_c. Increasing the density of the alkali component in the range 1200 ... 1300 kg/m^3 and increases the fracture toughness values of all criteria.

Tab. 2:
Comparative values of fracture toughness criteria of normal hardening slag-alkaline concrete

$\rho_{щ.к}$, kg/m^3	Age of the concrete	$R_{p.u}$, MPa	K_{Ic}, MPa·m$^{0.5}$	a_c sm	$\varepsilon_{пр}^{изг} \cdot 10^4$	R_c, MPa
1300	28 days	10.2	2.83	2.44	7.3	77.6
	100 days	11.5	3.81	3.62	5.8	100.0
	2 years	12.74	4.03	3.72	4.7	128.0
1250	28 days	8.37	2.35	2.3	7.17	74.5
	100 days	10.4	3.48	3.54	5.47	97.6
	2 years	11.99	3.98	3.51	4.88	110.0
1200	28 days	5.6	1.54	2.24	3.54	42.5
	100 days	7.38	2.09	2.66	3.57	51.2
	2 years	8.0	2.39	2.8	3.36	64.2

Tab. 3:
Comparative values of fracture toughness criteria of steam curing slag-alkaline concrete

$\rho_{щ.к}$, kg/m^3	Age of the concrete	$R_{p.u}$, MPa	K_{Ic}, MPa·m$^{0.5}$	a_c sm	$\varepsilon_{пр}^{изг} \cdot 10^4$	R_c, MPa
1300	28 days	9.8	2.93	2.86	3.98	87.2
	100 days	11.15	3.46	3.6	4.08	94.5
	2 years	12.7	4.03	3.92	4.22	106.7
1250	28 days	9.00	2.56	2.80	4.2	85.5
	100 days	11.0	3.51	3.4	4.08	93.9
	2 years	13.2	3.98	4.03	4.38	106.2
1200	28 days	5.94	1.63	2.59	3.57	46.0
	100 days	6.5	1.99	2.98	3.42	49.4
	2 years	8.4	2.23	3.48	3.43	61.9

The effect of age on the ultimate tensile of concrete flexural complicated: the figure for the normal hardening concrete characterized extremum attributable to the age of 45 days, with a further gradual decline and stabilization, since the age of 1 year to two years. This is due to the curing in normal conditions of slag-alkaline systems depending

on age. At the beginning of the formation of the structure is mainly due to a large amount of gel-like silicate and low-basic hydrogarnets. In a later age is the appearance of alkali and alkaline earth hydroaluminate and hydrosilicates produced mainly in the pore space that contribute to the strong crystallization contacts with primary phases change elastoplastic characteristics of concrete.

The results showed that slag-alkaline concrete when mixing with soluble sodium silicate with Ms = 1.5 value criteria for fracture toughness significantly exceeds the same characteristics obtained for concretes based on Portland cement: KIs increased by 39 ... 54%, a_c - on 59 ... 98%, the maximum extensibility in the specified age is increased on 48 ... 71%.

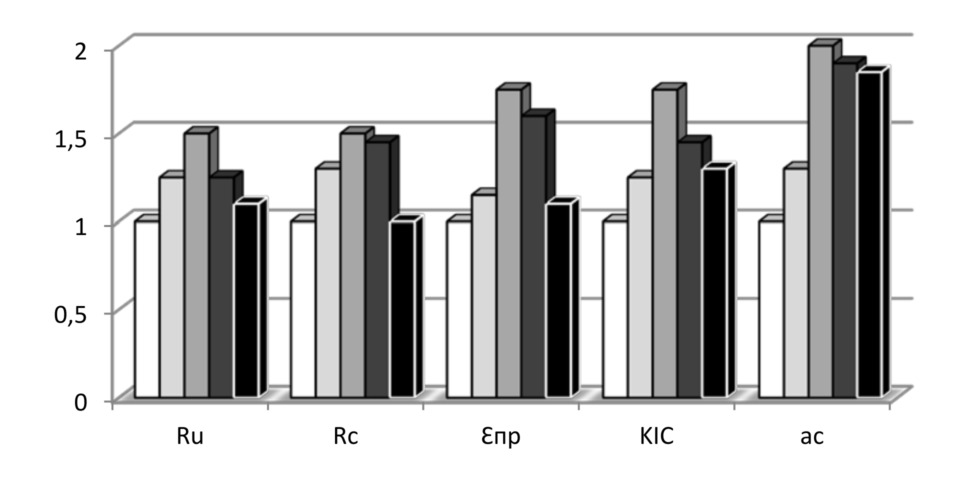
The introduction of Portland cement clinker in the slag-alkaline composition reduces the K_{Ic} (on 11%), a_c (on 31%) и $\varepsilon_{пр}^{изг}$ (on 33%) in compare with the composition without additive. The composition becomes less deformability, which can be useful for a number of structures working on compression; however, the coefficient of fracture toughness exceeds that value for equally strong concrete on Portland cement by 36%, while the same amount increases and the allowable critical crack length. Thus, confirmed the possibility of directional effect on deformation characteristics of slag-alkaline concrete.

Comparing the concrete on slag-alkaline binder with concrete based on Portland cement with the introduction of additives that increase the fracture toughness of concrete (C-3, C-3 + SDB), it should be noted the distinct advantage of the first type of concrete on all criteria, though less than when compared with compositions without additives (Table 4).

Tab. 4:
Comparison of criteria for fracture toughness of concrete based on Portland cement and slag-alkaline binders (normal concrete hardening, age - 28 days)

Type of binder	Type of additive	% additive	$\rho_{щ.к}$, kg/m³	$R_{p.u}$, MPa	K_{Ic}, MPa·m$^{0.5}$	a_c sm	$\varepsilon_{пр}^{изг} \cdot 10^4$	$R_{сж}$, MPa
PC	-	-	-	8.39	1.69	1.44	4.82	63.0
PC [207]	C-3	0.7	-	8.55	2.00	1.60	4.74	68.5
PC [211]	C-3 + SDB	0.4+0.2	-	8.40	1.91	1.63	4.59	66.8
SAB	-	-	1250	8.37	2.35	2.30	7.17	74.5
PC	-	-	-	5.15	1.00	1.18	2.06	52.0
SAB	-	-	1200	5.60	1.54	2.34	3.54	49.0
SAB	PC clinker	3.5	1200	6.90	1.36	1.61	2.37	57.6

Figure 1 shows a comparison of the ratio of properties of concrete based on Portland cement and slag-alkaline binder.



□ Portland cement based concrete
□ Portland cement based concrete with additive C-3
■ slage-alkaline binder based concrete, ϱщ.к.=1300 kg/m3
■ slage-alkaline binder based concrete, ϱщ.к.=1250 kg/m3
■ slage-alkaline binder based concrete, ϱщ.к.=1200 kgr/m3

Fig.1: Correlation properties of concrete depending on the type of binder

Confirmation of the findings are the results of tests of samples from slag-alkaline concrete drilled out the structures exposed for 25 years dynamic effects (tab. 5).

Tab. 5:
The test results of samples from slag-alkaline concrete drilled out structures exposed for 25 years dynamic effects

Age of the concrete	Compressive strength, MPa	Axial tensile strength, MPa
28 days	64.0…75.0	5.8…6.7
10 years	69.5	5.5
25 years	108.4	7.2

4. Conclusions

Based on the provisions of fracture mechanics, comparative evaluation of cracking in concrete made on the basis of slag-alkaline binder.

It is shown that the age of slag-alkaline concrete, curing and density of the nature of the alkaline component have a significant impact on the criteria for its fracture toughness. With increasing age of the concrete from 28 days to two years within the boundaries of a constant density of alkaline component increases the importance of the critical stress intensity factor and limiting critical size cracks as normal concrete hardening and steamed. Increasing the density of alkaline component leads to some increase in values of fracture toughness criteria.

The possibility of directional influence on deformability of slag-alkaline concrete by introducing additives in its composition of Portland cement clinker, and the criteria of crack resistance of slag-alkaline concrete compared with the same long-exponent of

concrete without additives - are reduced, however, exceeding the value of the criteria on the basis of fracture toughness of Portland cement based concrete .

The connection of the critical stress intensity factor with strength of slag-alkaline concrete in compression and flexure. It was found that with increasing compressive strength of concrete in the range of 60 to 120 MPa, the difference in values in KIs of slag-alkaline concrete and Portland cement based concrete increases .

Comparison of high fracture toughness criteria of slag-alkaline concrete and Portland cement based concrete showed that the first have 1.5 times higher value KIs, 2.4 times higher value of the energy required for their destruction, allow for larger cracks at the same level of loading.

References

[1] GOST 29167-91. Concrete. The determination methods of fracture toughness characteristics.

[2] Muravin G.B., Gur'ev V.V. Investigation of acoustic emission during deformation and fracture of concrete bent elements.

Autors:

D.Sc.(Eng) Tatiana Petrova ksmt@pgups.edu
Petersburg State Transport University
Moskovskiy avenue, 9
190031, St. Petersburg, Russia

Dr.-Ing. Alexander Poletaev apol@list.ru
Petersburg State Transport University
Moskovskiy avenue, 9
190031, St. Petersburg, Russia

Ph.D student Yulia Sorvacheva ksmit_pgups@mail.ru
Petersburg State Transport University
Moskovskiy avenue, 9
190031, St. Petersburg, Russia

Ph.D student Eduard Chistiakov eduard_chistiakov@mail.ru
Petersburg State Transport University
Moskovskiy avenue, 9
190031, St. Petersburg, Russia

Sanytsky, M.; Rusyn, B.; Marushchak, U.; Kirakevych, I.

High Performance concretes based on Portland cements modified ultrafine supplementary cementitious materials

1. Introduction

The use of High Performance Concrete (HPC) and Self-Compacting Concrete (SCC) has increased in contemporary innovative building due to their high technical and durability properties [1-4]. However, increased content of Portland cement in High Performance Concretes provides their high strength, but causes shrinkage and cracking of concrete. The peculiarity of High Performance Concrete is their low impact strength, growing brittleness and risk of crack formation, which is caused by the reduction of plastic deformation in concrete under load [5].Through macrostructure changes in concrete (increasing of cement content, reduction of coarse aggregate) and influence of superplasticizer cause slightly increasing of shrinkage deformation and decreasing of initial E-modulus of Self Compacting concrete [6]. High Performance Concrete production has also a significant meaning to environment, as durable concrete, where it is only possible to achieve it with the proper use of cements with mineral additives, means effective spending of own assets and long-lasting exploitation of a building objects [7- 9].

The ultrafine supplementary cementitious materials (microsilica, metakaolin etc.) are used for modifying of microstructure of cement matrix of High Performance Concrete and Self-Compacting Concrete. The obtaining of dense structure of High Performance Concrete on the microlevel is achieved by the following effects: high packing density of cementitious system grains due to using of ultrafine supplementary cementitious materials (physical optimization); pozzolanic reaction by using active mineral additives (chemical optimization); increasing the adhesion between the cement matrix and aggregate (optimization of concrete mesostructure) [1]. The ultrafine particles are characterized by extremely high specific surface area, defined a supply of “excess” surface energy, what can accelerate chemical reactions, determine catalytic activity and cause more substantial influence of superficial atoms on the synthesis of the cementitious systems strength [10, 11].

The paper is devoted to the development of High Performance and Self-Compacting Concretes based on Portland cements, modified ultrafine supplementary cementitious materials and polycarboxylate superplasticizers.

2. Experimental program

2.1. Raw Materials

Ordinary Portland cement CEM I 42.5 (OPC) JSC “Ivano-Frankivskcement” based on Portland cement clinker with mineralogical composition, mass. %: C_3S – 64.20; C_2S – 12.88; C_3A – 5.65; C_4AF – 14.62 was used in the investigations. The low calcium fly ash (FA), quartz sand (QS) were used for preparing ultrafine supplementary cementitious materials. The complex mineral additives based on the metakaolin, fly ash and gypsum (CMA) was used as effective mineral component of Rapid Hardening SCC. Chemical compositions of the raw materials are given in Tab. 1.

Tab. 1:
Chemical compositions (mass.%) of Portland cement and mineral additives

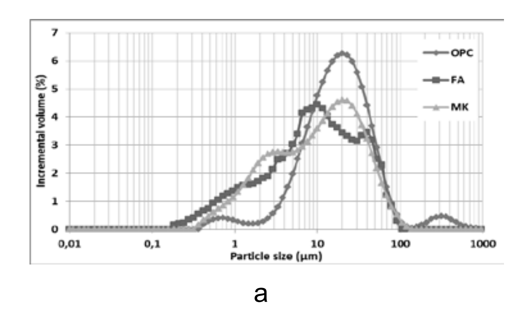
Material	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	R_2O	SO_3
OPC	21.44	5.22	4.84	64.68	0.55	0.95	2.32
Fly ash	54.74	21.79	14.34	4.83	2.15	1.8	0.35
Metakaolin	54.21	44.59	0.75	0.45	-	-	-
Quartz sand	99.00	0.80	0.20	-	-	-	-

The particle size distribution is listed in Tab. 2 for Portland cement and cementitious material. The content 10.0; 50.0 and 90.0 vol. % of OPC particles is equal to 5.75; 19.42 and 56.29 μm correspondingly. D_{10} for fly ash, metakaolin are correspondingly 1.05 and 2.20 μm.

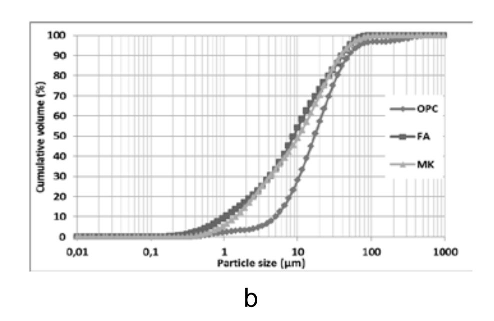
Tab. 2:
Particle size distribution of Portland cement and mineral additives

Material	D_{10}, μm	D_{50}, μm	D_{90}, μm
OPC	5.75	19.42	56.29
Fly ash	1.05	10.21	46.59
Metakaolin	2.20	10.30	38.70

The maximum of incremental volume particle size of OPC is 11 μm (Fig. 1). At the same time, the maximum of incremental volume particle size of mineral additives (fly ash and metakaolin) shifted to side of particle with less size.



a



b

Fig. 1: particle size distribution of OPC and mineral additives: incremental volume (a) and cumulative volume (b)

The polycarboxylate type superplasticizer and alkali-metal salts (NaCNS, $Na_2S_2O_3$ a.o.) were included in cementitious systems as modifiers and hardening accelerators. Two kinds of fine aggregate (0÷0.315 mm and 0÷1.25 mm) and coarse aggregate (5-20 mm) were applied for High Performance and Self-Compacting Concretes preparing.

2.2. Experimental Process

The mechanical activation of different types mineral additives as natural materials (quarts sand) and industrial wastes (fly ash) for obtaining of ultrafine supplementary cementitious materials was carried out in electromagnetic and vibration mills. The

particle size distribution of fine ground mineral additives and OPC was determined by a laser granulometer Mastersizer 2000. The physical and chemical analysis (XRD, phase, thermal, electron microscopy analysis a.o.) were used for investigation of hydration processes of Portland cement modified ultrafine supplementary cementitious materials.

The investigation of the properties of Portland cements modified ultrafine supplementary cementitious materials was carried out through a flowing and compressive strength tests. The slump test was used for measurement of workability of High Performance Concrete mixture. The consistence of Self-compacting concrete mixtures is determined by FFB (Flieβmaβ –Flieβzeit – Bloker – Test), as the average diameter of slump and the time needed to attain a slump of 500 mm (τ_{500}), using standard cone. The passing ability of SCC mixes was tested with help of the J-ring. The segregation resistance was determined by sieve analysis [5]. Frost resistance of concretes was investigated as the freezing and thawing (F/T) durability according to DSTU B V. 2.7-49-96.

3. Results and discussion

The mechanical activation of different types mineral additives (quartz sand, fly-ash etc.) in electromagnetic and vibration mills allows to obtain the ultrafine supplementary cementitious materials with high specific surface area [11]. Thus, after 15 min activation in electromagnetic mill maximums of the incremental volume particle size distribution are shifted from 10-100 μm to 0.2-6.0 μm for fly ash and from 200-500 μm to 5-10 μm for quartz sand. The D_{10} of fine ground fly ash and fine ground sand are correspondingly 0.41 and 0.55 μm (Fig. 2).

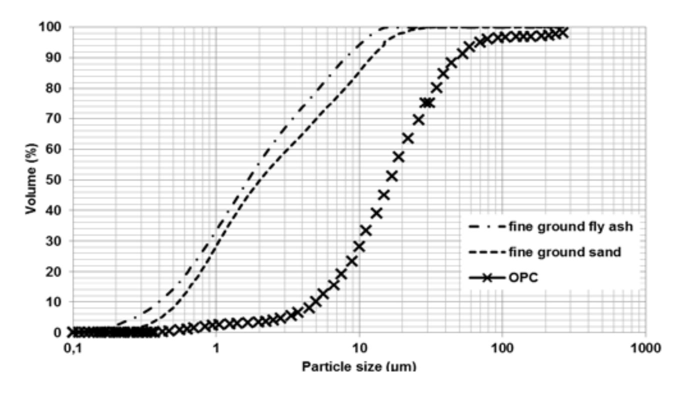
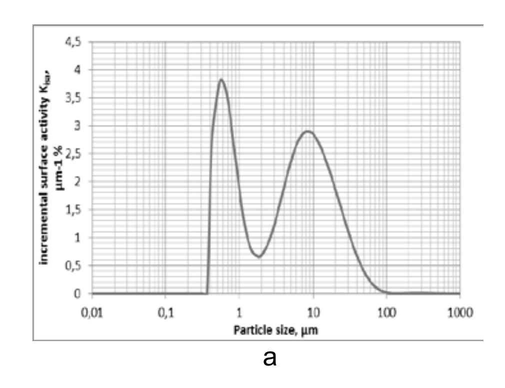


Fig. 2: particle size distribution of ordinary OPC and fine ground SCMs

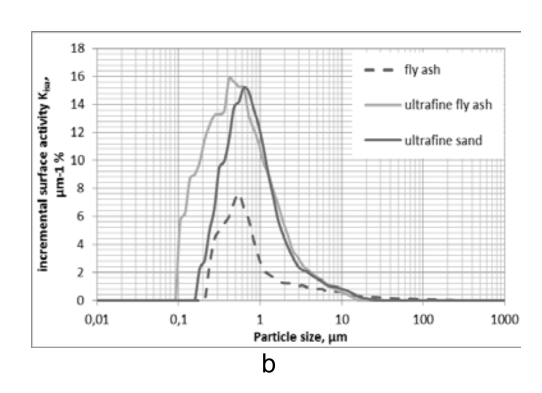
The degree of additional interfacial active surface of OPC and SCMs could be obtained by the determination of the ratio specific surface particles to their volume (S/V). With decreasing of particle diameter from 10 to 1 μm the ratio S/V increases from 0,6 to 6 μm^{-1}. At the same time the decreasing of particle diameter from 1 to 0,2 μm the ratio S/V increases more significant (from 6 to 30 μm^{-1}). That indicates the increasing of the specific surface of ultrafine particles.

The new coefficient of incremental surface activity K_{isa}, which shows the distribution of particle content in total surface, was calculated by the product of ratio S/V and incremental volume of each fraction. It was shown that coefficient K_{isa} for ultrafine fly

ash and quartz sand is 3,8–4,0 times higher than the value of the same parameter for OPC (Fig. 3). The maximum value of the incremental surface activity coefficient for ultrafine fly ash, quartz sand is 15.82 and 15.21 μm^{-1}·vol. % respectively, while for the OPC – 3.81 μm^{-1}·vol. %. The maximum of coefficient K_{isa} of metakaolin is 15.82 μm^{-1}·vol. %. With ultrafine grinding increases the interface, which has defined a supply of "excess" surface energy of particles less than 1 μm, that can accelerate chemical reactions and detect catalytic activity.



a



b

Fig. 3: incremental surface activity of OPC (a) and SCMs (b)

The blending of OPC with ultrafine additives (metakaolin, ultrafine fly ash and sand) with content both high activity particles and low activity particles provides obtaining the particle size distribute roughly meets the requirements of the gap-graded particle size distribution. These binders are characterized by high packing density of particles in the initial paste which achieved as voids are filled in grade by grade. Particles in the range of 0.1–1.0 μm are related to microheterogeneous systems, characterized by high values of specific interfacial area and "excess surface energy". While the grinding of particles to nanostructure scale, the superficial energy is similar to volume energy, what causes more substantial influence of superficial atoms on the synthesis of the cementitious systems strength. The dislocations on the surface of the crystals of quartz sand are the consolidation places for cement hydration products. The ultrafinely dispersed supplementary cementitious materials in composites based on the Portland cement clinker promote more complete synergic effect of other components activity.

Test results according to EN 196 showed that the optimal content of ultrafine fly ash and quartz sand in present of 1,0 mass. % polycarboxylate superplasticizer provide plasticizing effect (ΔF=62.5%) compared with OPC. At the same time early strength increases by 1.8 times and standard strength is R_{28}=54.7 MPa (Fig. 4, a). Due to the significant water reducing effect (ΔW/C=22.1%, F=115 mm) the strength of modified Portland cement (MPC) after 28 days increases up to 82.3 MPa. In the present of CMA based on aluminium containing additives (metakaoline and fly ash are characterized by high value of Al_2O_3 respectively 43-45 mass.% and 21 -23 mass.%), polycarboxylate type plasticizers, alkali-metal salts observe increasing of activity hardening process of modified Portland cement (MPC*). The early strength of Portland cement modified CMA increases on 43.9 % compared with OPC, and standard strength is R_{28}=73.1 MPa (Fig. 4, b) from high flowability mixture F=300 mm (technological effect is ΔF=87.5 %). Due to effect of water reducing (ΔW/C=18 %) the early strength (after 2 days) of modified Portland cement (MPC*) is 53.9 MPa, after 28 days of hardening compressive strength increase up to 79.5 MPa. Herewith MPC* characterized by significant increasing of early strength (R_2/R_{28}=67.8 %).

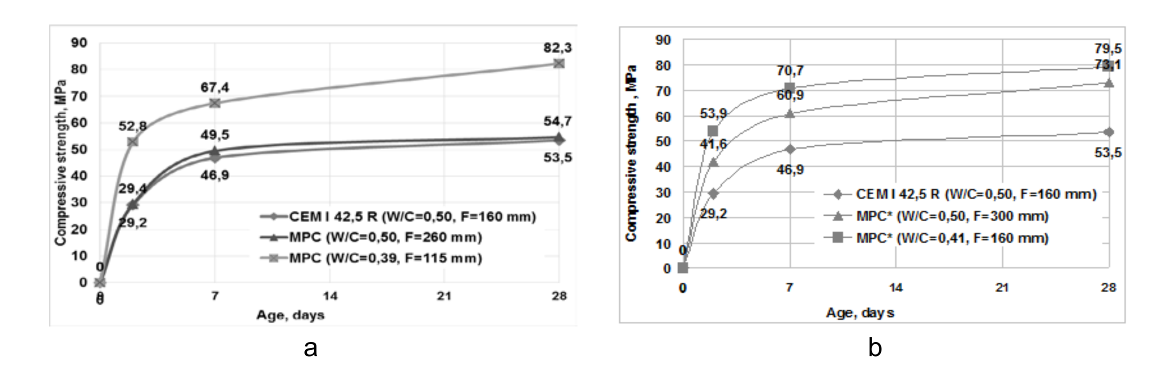


Fig. 4: compressive strength of Portland cements modified by ultrafine fly ash and sand (MPC) (a) and CMA (MPC*) (b)

According to XRD analysis (Fig. 5, a) on diffractograms of model system "CaO : CMA = 1 : 1" (W/B = 1) after 7 days of hardening lines of ettringite (d/n = 0,973; 0,561 nm), hexagonal AF_m-phases (d/n = 0,810; 0,395 nm) are observed. It shows the active phase formation role of metakaolin in the system with calcium hydroxide and calcium sulfate. After 28 days the intensity of the portlandite lines decreases with increasing of ettringite lines. The ettringite crystals are formed in these model systems without clinker mineral $3CaO \bullet Al_2O_3$ by the interaction of active Al_2O_3 of metakaolin, calcium hydroxide and calcium sulphate.

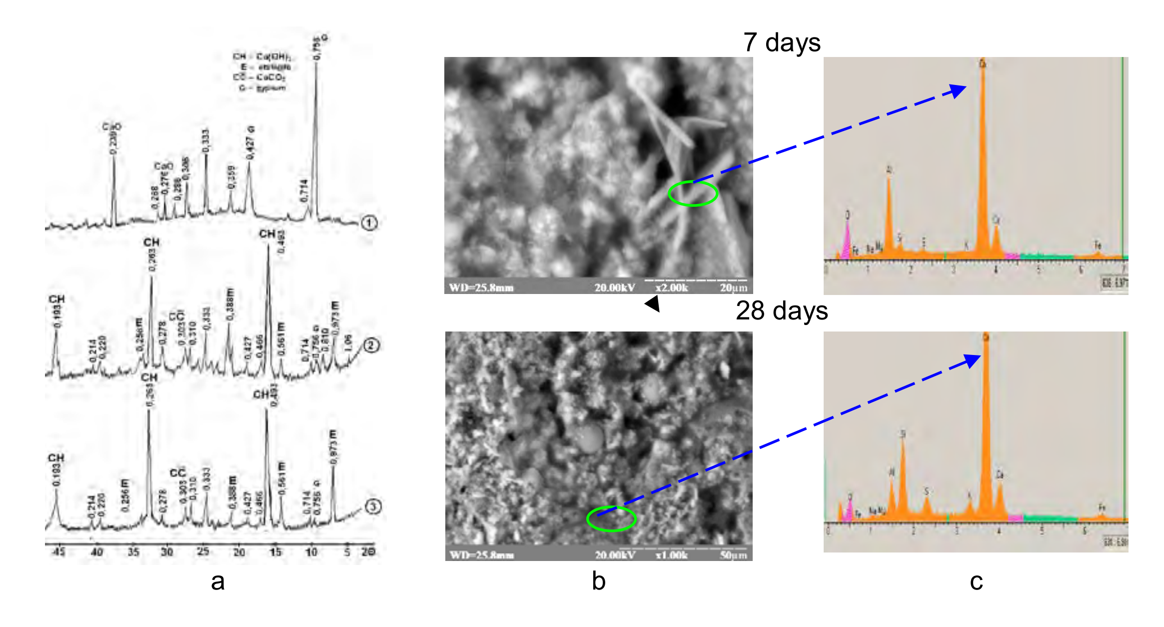


Fig. 5: X-ray diffraction pattern (a), SEM (b) and EDAX (c) of paste based on model system "CaO : CMA": 1 – non hydrated; 2-3 - hydrated 7 and 28 days respectively

The use of ultrafine mineral supplementary materials provides reinforcing of structure on micro- and nanoscale level (cementing matrix) due to forming of AF_m-, AF_t-and C-S-H phases in unclinker part of cement composition. Herewith the defects and cracks of micro- and mesoscale level disappear and strength of cementitious systems increases. Effective reinforcing of cement matrix is achieved by fibrous needle ettringite crystals, which directly formed during cement hydration, resulting in the phenomena of "self-reinforcing" on the microstructure level [12, 13]. The microstructure of the system “CaO : CMA" at an early age is characterized by lamellar crystals of calcium hydroxide and

calcium hydroaluminates (Fig. 5, b). The amount of C-S-H phase and fiber-like ettringite crystals increases after 28 days of hardening, which play a reinforcing role and promote to compaction of intergrain space of cement matrix. In the X-ray spectrum of hydration products of model system (Fig. 5, c) the main characteristic lines of Ca, Si, Al, S, O are observed and confirm formation of hydrosilicates, calcium hydroaluminates and ettringite in this model system.

Ultrafine fly ash and quartz sand as additives in Portland cements influence on the processes of structure formation, phase composition, cause pores colmatation, effect "self-reinforcing" and increasing strength of cement. The process of hardening of Portland cements, modified with ultrafine additives of various types, followed by hydration of clinker minerals and pozzolanic reaction of ultrafine additives with $Ca(OH)_2$, which is the weakest part of the cement structure in unclinker part.

The effective compositions of HPC (C:S:A=1:1.6:2.2; cement 460 kg/m³) and SCC (C:S:A=1:1.52:2.04; cement 480 kg/m³) were designed. Workability of HPC mixture measured by slump test is 210 mm. The using of Portland cements modified by CMA, polycarboxylate and alkali-metal salts provides the increasing of slump flow of concrete mixture up to 660–725 mm and meets the requirements in respect of Self Compacting Concrete mixture – class SF2. High flowability of SCC mixture is provided due to the optimal distribution of particles in system the result of what the water is located not in emptiness but between the grains of material playing the role of lubrication, which creates the great conditions for participle slipping, minimization of internal friction and increasing the workability with the same W/C ratio (W/C=0.35). It should be admitted that high workability of concrete mixture is characterized by slump flow time t_{500}=5–8 s (VS 2). Designed Self-Compacting Concrete mixture based on Portland cements modified by CMA additive is characterized by the blocking determined by J-ring test – 8-9 mm, segregation index SR=10–15%. Compressive strength of designed High Performance Concretes based on Portland cements modified ultrafine supplementary cementitious materials (fly ash, sand) is respectively 54,8 and 109,7 MPa after 2 and 28 days of hardening (Fig. 6). Herewith parameter R_2/R_{28} is 50.1 %, what meets the requirements for Rapid Hardening Concretes. Compressive strength of Self-Compacting concrete based on Portland cements modified by CMA additive after 2; 7; 28 and 90 days of hardening is respectively 71.4; 74.9; 82.7; 92.9 MPa.

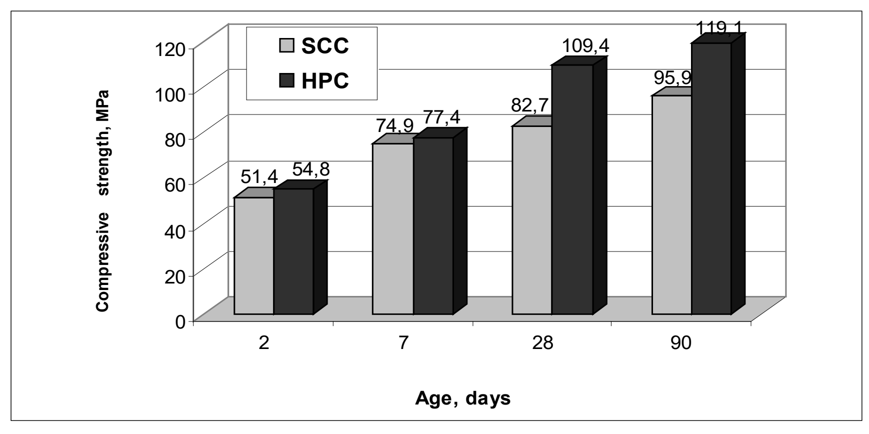


Fig. 6: compressive strength of Rapid Hardening Self-Compacting Concretes (SCC) and High Performance Concretes (HPC)

Use of fine mineral additives accelerate the increasing of strength, compact of concrete matrix due to the effects of “fine powders” and “self-reinforcing” and plays active structure formation role due to the creating of possibility of hydrate phase formation [8]. The parameters R_2/R_{28} of designed Self-Compacting concrete is 62.2 %, what provides to attribute these concretes to Rapid-Hardening High Strength Concretes based on self-compacting mixtures. The Rapid Hardening High Performance Concretes (HPC) and Self-Compacting Concretes (SCC) based on Portland cements, modified ultrafine supplementary cementitious materials, are characterized by dense structure and high mechanical and durability properties (Tab. 3). E-modulus of HPC and SCC is respectively 55.9 and 52.0 GPa.

Tab. 3:
Properties of Rapid Hardening HPC and SCC

Parameter	Value of parameter	
	HPC	SCC
Slump, mm	210	660-725*
Slump loss in time, h	2.0	3.0
Air content, %	1.5	1.1
Bleeding, %	0.5	0.02
Mix density, ρ, kg/m^3	2430	2420
Compressive strength, R_{28}, MPa	109.7	82.7
E-modulus, $E \cdot 10^{-3}$, MPa	55.9	52.0
Prism strength, R_p, MPa	56.0	63.3
Poisson coefficient, ν	0.17	0.17
Water absorption, %	3.5	1.3
Permeability	W 20	W 20
Porosity, P, %	7.6	4.7
Frost resistance	F300	F 500
Corrosion resistance, C_R	1.1	1.1

***** spread diameter

The durability evaluation of designed concretes was carried out by measuring the permeability, rate of absorption, frost resistance and corrosion rate. Thus, the open capillary porosity is 2,7-3,1% and the pore distribution index α=0,9-1, this indicates a high degree of their distribution in the volume of concrete. High density causes the increasing of HPC and SCC permeability to the class W20. Frost resistance of concretes was in range of 400 freezing–thawing cycles. The strength of designed concretes doesn't loss after curing in sulphate solution during 6 month (C_R=1.1) and their sulphate resistance is high.

4. Conclusions

The physical and chemical peculiarities of hydration processes of Portland cements, modified ultrafine supplementary cementitious materials, consist in directional formation of the microstructure and self-reinforcing of the cement matrix. The new coefficient of incremental surface activity, which shows the distribution of particle content in total surface, was calculated. It is shown that ultrafine particles in the range of 0,1...2,0 μm are characterized by high values of specific interfacial area and “excess

surface energy” and also they are related to microheterogeneous systems and promote more complete synergic effect of other components activity.

The performance improving of Rapid hardening HPC and SCC is provided by fill up the empty space inside cementitious matrix, lowering its capillary porosity and increasing density. Construction materials based on HPC and SCC modified ultrafine mineral additives will be sustainable, efficient and highly specialized.

References

[1] Jasiczak, J.; Wdowska, A.; Rudnicki, T.: *High Performance Concretes. Properties, technology, application*, SPC Krakow, 2008

[2] Collepardi, M.: *Innovative Concretes for Civil Engineering Structures: SCC, HPC and RPC*, In Workshop on New Technologies and Materials in Civil Engineering, Milan (2003), P. 1-8

[3] Okamura, H.; Ozawa, K.: *Mix design for self-compacting concrete*, In Conc. Lib. of Japan Soc. of Civ. Eng 6 (1995), P. 107-120

[4] Szwabowski, J.; Golaszewski, J.: *Technology of Self Compacting Concrete*, Cement Manufacturer Association Krakow, 2010

[5] Nesvetaev, G.V.: *About the methodology assessing the effectiveness of admixtures for Self compacting concrete*, International scientific conference Zaporizya (2008), P. 111-118

[6] Bajorek, G.: *The effect of cement/additive cooperation in Self compacting concrete*, In 10 th Scientific conference Rzeszow – Lviv – Kosice (2005), P. 114–119

[7] Giergiczny, Z.; Malolepszy, J.; Szwabowski, J.; Sliwinski, J.: *Cements with mineral additives in technology of new generation concretes,* Opole, 2002

[8] Ludwig, H.-M.: *Future cements and their properties*, Cement International. Verlag Bau + Technik Gmb 4 (2012), P. 81-89

[9] Wallevik, O.H.; Müller, F.; Hjartarson, B.: *Eco-SCC, an environmental and economical alternative*, ICCX Oceania 2009, Sydney (2009), P. 16-20

[10] Lothenbach, B.; Scrivener, K.; Hooton, R.D.: *Supplementary cementitious materials*, Cement and Concrete Research, 41, Vol. 3 (2011), P. 217-229

[11] Rusyn, B.; Sanytsky, M.; Szymanska, J.; Geviuk, I.: *Sustainable concretes containing supplementary cementitious materials*. Copyright by Technical University of Czestochowa, Czestochowa, N 1(9) (2012), P. 95-103

[12] Timashev, V.V.; Sychev, L.I.; Niconova, N.S.: *The question about self-reinforcing of cement paste*, Proceedings MChTI named D.I. Mendeleev. Moscow, Vol. 92 (1976), P. 155-156

[13] Sanytsky, M.; Marushchak, U.; Kirakevych, I.; Stechyshyn, M.: *High strength Self-compacting concretes based on the fiber-reinforced cementitious systems*, Building materials and articles, 1 (2015), P. 10-14

Authors:

Prof. Dr.Sc., Myroslav Sanytsky msanytsky@ukr.net
PhD., Bohdan Rusyn roussyn@gmail.com
PhD., Ulyana Marushchak ulmarushchak@ukr.net
PhD., Iryna Kirakevych kirakevych@gmail.com
Lviv Polytechnic National University,
S.Bandera str.12, Lviv 79013, Ukraine

H.J.H. Brouwers

The viscosity of a concentrated suspension of rigid polydisperse particles

The rheological behaviour of concentrated suspension is of great importance in a wide variety of applications, in biology, food and engineering. There is, therefore, practical as well as fundamental interest in understanding the relationship between the concentration, particle shape and particle-size distribution on the one hand, and relative viscosity of the suspension (or slurry) on the other.

In [1, 2] the relative viscosity of concentrated suspensions loaded with monosized particles has been derived put forward. This exact closed form expression is based on geometrical considerations, that predicts the viscosity of a concentrated suspension of polydisperse particles. This suspension viscosity is governed by the relative viscosity-concentration gradient in the dilute limit (for spheres the Einstein limit), and by random close packing (RCP) of the particles in the concentrated limit. The analytical expression of the relative viscosity was thoroughly compared with experiments and simulations reported in the literature, concerning both dilute and concentrated suspensions of spheres, and good agreement was found.

Here, following a similar approach as in [1, 2], a more generic and analytical expression is derived for continuous polydisperse particles. As in [1, 2], the effective shear of hard-particle suspensions at low shear rate and high frequency is addressed, that is to say, the low Reynolds number limit (Stoke's regime). Hard sphere packing theories are used to derive an analytical expression for the viscosity-concentration function of the particles load, i.e., the master curve, also called stiffening function. The derivation of a master curve for continuous particle suspensions, in particular the suspensions of spheres, has been the principal goal of many theoretical and experimental studies, and numerous universal equations have been developed.

For dilute suspensions, the presented generic viscosity-concentration function can be linearized (e.g., the classical hard sphere result of Einstein [3, 4]). This linearized equation is based on no appreciable interaction between the particles, and the coefficient of which depends on particle shape only (and not on size distribution). As loading is increased, this universality is lost, and the viscosity diverges when the associated state of random close packing of the considered particle assembly is approached, depending on particle shape and particle size distribution only. For a monosized distribution, the presented generic equation coincides with the equation derived in [1], which was applicable to monosized particles only.

Suspensions of unimodal particles

The unimodal relative viscosity-concentration function is expressed as H(Φ), where H is the stiffening factor, the ratio of viscosity with particles divided by the viscosity of the pure fluid. For a hard particle system, H is a function of the particle volume concentration, Φ, and the particle shape only. In [1, 2], and analytical solution was derived, yielding;

$$H(\Phi) = \left(\frac{1-\Phi}{1-\frac{\Phi}{f_1}} \right)^{\frac{C_1 f_1}{1-f_1}} \quad . \qquad (1)$$

This equation is an analytical expression for the unimodal stiffening function, and was derived employing theoretical considerations only. It contains two parameters, the first-order virial coefficient C_1 of the considered particle shape and the random close packing fraction f_1 of the considered particle ($f_1 \approx 0.64$ for spheres). Hydrodynamic effects are accounted for by C_1 only, governing the single particle hydrodynamics, and the remaining part of the model is governed by geometric considerations.

For dilute suspensions, the virial expansion of the relative viscosity to second order in Φ is:

$$H(\Phi) = 1 + C_1 \Phi + C_2 \Phi^2 + O(\Phi^3) \quad , \qquad (2)$$

with as second-order coefficient

$$C_2 = \frac{C_1}{2}\left(\frac{(C_1+1)f_1+1}{f_1} \right) \quad . \qquad (3)$$

For spheres, dominating viscous effects, and ignoring particle interactions, Einstein computed the first-order virial coefficient C_1, also referred to as “intrinsic viscosity” [η], as 2.5 [3, 4]. For spheres, substituting $C_1 = 2.5$ and $f_1 = 0.64$ yields $C_2 = 6.33$. This value matches very well with $C_2 = 6.17$ as computed in [5], who extended Einstein’s first-order approximation for non-interacting spheres. By [6], [7] and [8] compatible values of 5.95, 6.03, and 5.56, respectively, of C_2 were computed. The second-order coefficient C_2 is often expressed in $k_H[\eta]^2$, in which k_H is the Huggins coefficient (named after [9]). For non-spherical particles, C_1 is larger than 2.5 and eq. (2) can then be approximated by

$$C_2 = \frac{C_1^2}{2} \quad . \qquad (4)$$

This expression is compatible with a Huggins coefficient of 0.5. In [2], eq. (1) has been compared with phenomenological descriptions, the transcendental function [10, 11] and the power-law function [12-16].

An alternative semi-analytical model has been developed by He and Ekere [17] for monosized and polydisperse sphere suspensions, based on a combination of transcendental and power-law models, reading

$$H(\Phi) = e^{\left[\left(1-\frac{\Phi}{\Phi_m}\right)^{1-\alpha_1}-1\right]\frac{2.5\phi_m}{\alpha-1}} \quad . \qquad (5)$$

In which Φ_m is the limiting solid volume concentration (i.e. the critical volume fraction). For $\Phi \rightarrow 0$, eq. (4) indeed yields 2.5 as first order coefficient. For $\alpha = 1$ and 2 this expression yields the aforementioned empirical power-law and exponential

expressions, respectively [10-16]. For a number of sphere suspensions (bidisperse, with different Φ_m), eq. (5) proved to be in agreement with experimental data in a large concentration range when applying $\alpha = 1.45$. In Figure 1, eqs. (1) and (5) are set out for $C_1 = 2.5$, $\alpha = 1.45$ and $\Phi_m = f_1 = 0.64$, which are the applicable values for hard monosized spheres. Up to high sphere loads, both equations yield similar values, only close to the divergence limit they deviate.

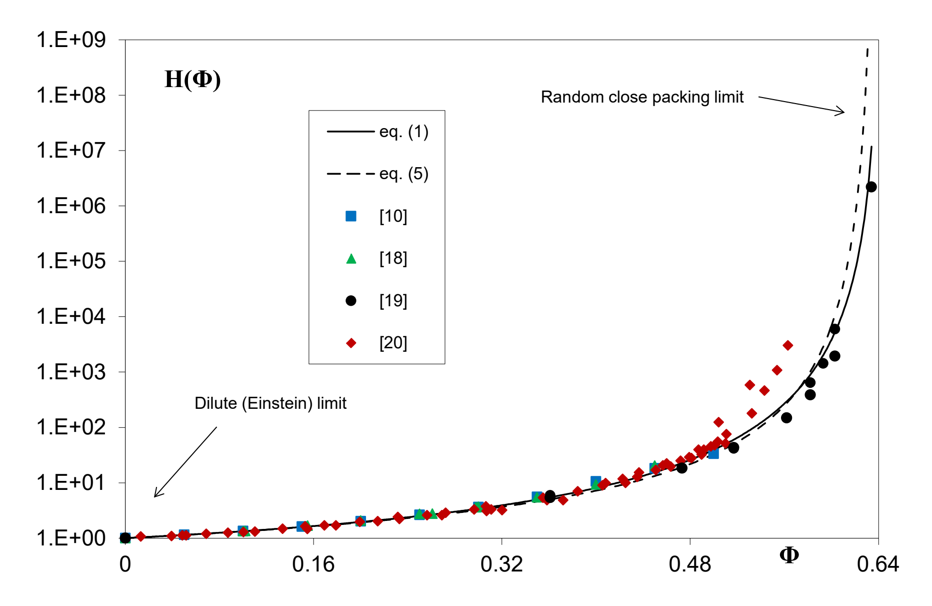


Figure 1: Stiffening function H(Φ) as function of particle volume fraction Φ for monosized spheres as predicted by eqs. (1) and (5), and as measured [10, 18-20].

In Figure 1 also empirical data is included of unimodal suspensions, from dilute to concentrated (close to divergence), taken from [10, 18, 19], which are also listed in [1]. Furthermore, in Figure 1 all data set out in "Figure 3" from [20] are included, originating from [20] and three other references quoted in [20]. One can see that in the full concentration range, eqs. (1) and (5 and the experiments are lying close together, but that near divergence eq. (1) seems to lie closer to the empirical data.

Suspensions of polydisperse mixtures

In this section, suspensions of continuously distributed particles are analyzed. In [2] the concept of "excess fluid concept" was used to assess the reduction in concentration when u deviates from unity. Here the excess fluid concept is used to derive the relative viscosity when a unimodal particle suspension becomes a suspension of continuously distributed particle sizes.

Robinson [21] presented a modification of the Einstein equation by considering the "free fluid", *i.e.* the fluid remaining outside of the suspended particles when they are close packed. Here a model is derived for the case that unimodal particles become polydisperse continuous distribution. Continuously graded particle implies that all sizes are interacting, and compared to the monosized situation, the packing fraction increases (to Φ_m) and excess fluid is generated. So, in this model the packing fraction of the suspended particles is relevant.

When a monosized packing becomes polydisperse, the packing fraction increases. In such case, less fluid is needed to fill the voids and excess fluid is created.

This means that a packed bed of monosized particles, i.e. $\Phi_1 = f_1$, becomes a suspension when the sizes of the particles become continuously distributed.

In case of the continuous distribution with a random close packing of Φ_m, the stiffening function diverges when the concentration approaches Φ_m instead of f_1. Alternatively, one can also say that the packed bed contracts and the excess fluid becomes available to suspend the particles. This created excess fluid amounts

$$\Delta V_f = \frac{\Phi_m - f_1}{\Phi_m f_1} V_T \quad , \tag{6}$$

The particle volume fraction then reads

$$\Phi_2 = \frac{V_T}{V_T + V_f + \Delta V_f} \quad . \tag{7}$$

The reduction in particle volume fraction follows from

$$\Phi_2 = \frac{V_T}{V_T + V_f + \Delta V_f} = \frac{\Phi_1}{1 + \left(\frac{\Phi_m - f_1}{\Phi_m f_1}\right)\Phi_1} \quad , \tag{8}$$

as $V_T/(V_f + V_T) = \Phi_1$. Eq. (8) reflects the reduced solid volume fraction by the grading and associated increased packing fraction of the polydisperse particles. The relative viscosity of such a particle suspension follows from substituting eq. (8) into eq. (1) and rearranging yields

$$H(\Phi) = \left(\frac{1 - \Phi\left(\frac{1}{\Phi_m} - \frac{1 - f_1}{f_1}\right)}{1 - \frac{\Phi}{\Phi_m}} \right)^{\frac{C_1 f_1}{1 - f_1}} \quad . \tag{9}$$

For small particle loads, eq. (9) yields eq. (2) with again C_1 as first-order coefficient, and

$$C_2 = \frac{C_1}{2}\left(\frac{2}{\Phi_m} + \frac{(C_1 + 1)f_1 - 1}{f_1}\right) \quad . \tag{10}$$

The particle size distribution is not affecting the first order term, this term is excluding particle interactions. Eqs. (9) and (10) coincide with eqs. (1) and (3), respectively, when Φ_m amounts f_1, i.e. the monosized case. Hence, eqs. (9) and (10) constitute generic equations, applicable to continuous distributions, and include the special case of dispersions of monosized particles.

Based on analyzing numerous empirical viscosity data, Dabak and Yucel [22] empirically derived the same expression as eq. (9) ("eq. 6)") when for their empirical

parameter n is taken $C_1f_1/(1 - f_1)$. Their expression appeared to correlate very well with dense coal slurries data.

Application to bimodal suspensions with small size ratio

From a number of continuous polydisperse distributions the packing fraction Φ_m is known, e.g. lognormal, geometric and bimodal with small size ratio u [23-25]. The bimodal case will be addressed here.

In [24] it was demonstrated that for u – 1 approaching zero, a bimodal packing fraction can be approximated by

$$\Phi_m = f_1 + 4\beta f_1 (1-f_1) c_S c_L (u-1) \quad , \tag{11}$$

with c_s and c_L the volume fractions of small and large particles, respectively ($c_s + c_L = 1$). Both f_1 and β are physically defined properties, depending on the particle shape and the mode of packing (e.g., dense and loose) only, for random close packing (RCP) of spheres, $f_1 = 0.64$ and $\beta = 0.20$ [24]. The parameter β follows from the gradient in packing fraction when a unimodal packing (u = 1) turns into a bimodal packing (u > 1), i.e. it is a scaled first derivative of Φ_m with respect to u, which is maximum at parity ($c_L = c_S = 0.5$).

Substituting eq. (11) into eq. (9) and rearranging yields

$$H(\Phi) = \left(\frac{1 - \Phi\left(\dfrac{f_1 - 4\beta(1-f_1)^2 c_S c_L (u-1)}{f_1 + 4\beta f_1 (1-f_1) c_S c_L (u-1)} \right)}{1 - \dfrac{\Phi}{f_1 + 4\beta f_1 (1-f_1) c_S c_L (u-1)}} \right)^{\frac{C_1 f_1}{1-f_1}} \quad . \tag{12}$$

In Figure 2 this expression is drawn, using $C_1 = 2.5$, $\beta = 0.2$, $f_1 = 0.61$, $u = 2.33$, $\Phi = 0.45$ and $c_S = 1 - c_L$, and compared the expression derived in [2]

$$H(\Phi) = \left(\frac{1 - \Phi\left(1 - 4\beta \dfrac{\Phi}{f_1}(1-f_1) c_S c_L (u-1)\right)}{1 - \dfrac{\Phi}{f_1}\left(1 - 4\beta \dfrac{\Phi}{f_1}(1-f_1) c_S c_L (u-1)\right)} \right)^{\frac{C_1 f_1}{1-f_1}} \quad . \tag{13}$$

Eq. (13) is actually the result of the two asymptotic expansion

$$\frac{\Phi_m - f_1}{\Phi_m f_1} = \frac{4\beta(1-f_1) c_S c_L (u-1)}{1 + 4\beta(1-f_1) c_S c_L (u-1)} = 4\beta(1-f_1) c_S c_L (u-1) + (u-1)^2 \quad , \tag{14}$$

$$\frac{\Phi_1}{1+\left(\frac{\Phi_m - f_1}{\Phi_m f_1}\right)\Phi_1} = \Phi_1(1-\left(\frac{\Phi_m - f_1}{\Phi_m f_1}\right)\Phi_1 + O\left(\left(\left(\frac{\Phi_m - f_1}{\Phi_m f_1}\right)\Phi_1\right)^2\right) \quad , \tag{15}$$

which are substituted in eq. (8) to obtain Φ_2, which is subsequently substituted into eq. (1).

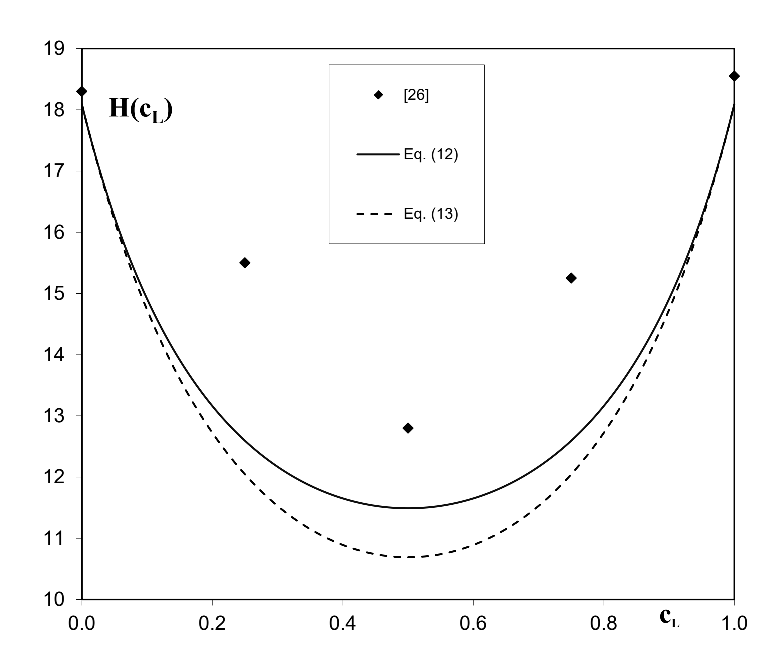


Figure 2: Bimodal relative viscosity as measured in [26] for $\Phi = 0.45$ and $u = 2.33$ as a function of the large size volume fraction (c_L), and as computed with eqs. (12) and (13), using $\beta = 0.20$, $\varphi_1 = 0.61$, and $C_1 = 2.5$.

Figure 2 illustrates that the difference with eq. (12) is modest, but that eq. (12) is in better agreements with the included empirical data [26].

Summary

In the present paper the relative viscosity of concentrated suspensions of continuously distributed rigid particles, consisting of equally shaped particles, at zero shear rate is addressed. In the dilute limit, the hydrodynamics of the individual particle prevails, governed by the first-order coefficient C_1 (eq. (2)), which takes the well-known Einstein value of 2.5 for spheres. To obtain an exact equation for the polydisperse particle viscosity-concentration relation, i.e., the stiffening function; $H(\Phi)$, a similar approach is followed as in [1, 2] for monosized particles.

By combining both the equation that governs the monosized suspension viscosity and the excess fluid produced by polydispersity, the stiffening function for polydisperse suspensions is derived. The resulting stiffening function is found to be identical as empirically derived expression elsewhere [2], and with empirical data concerning bimodal sphere suspensions..

Literature

[1] H.J.H. Brouwers, 17th Ibausil, International Conference on Building Materials (internationale Baustofftagung), Weimar, 1-1117-1-1128, Eds. H.B. Fischer and K.A. Bode, F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Weimar, Germany (2009).
[2] H.J.H. Brouwers, Physical Review E 81, 051402, Erratum, Physical Review E 82, 029903 (E), Erratum, ibid, 049904 (E) (2010).
[3] A. Einstein, Ann. Phys. **19**, 289 (1906) (in German);
[4] A. Einstein, Ann. Phys. **34**, 591 (1911) (in German).
[5] G.K. Batchelor, J. Fluid Mech. **83**, 97 (1977).
[6] N.J. Wagner and A.T.J.M. Woutersen, J. Fluid Mech. **278**, 267 (1994).
[7] R. Verberg, I.M. de Schepper and E.G.D. Cohen, Phys. Rev. E **55**, 3143 (1997).
[8] R.A. Lionberger, Phys. Rev. E **65**, 061408 (2002).
[9] M.L. Huggins, J. Am. Chem. Soc. **64**, 2716 (1942).
[10] V. Vand, J. Phys. Colloid Chem. **52**, 277 (1948), ibid, 300.
[11] M. Mooney, J. Colloid Sci. **6**, 162 (1951).
[12] H. Eilers, Kolloid-Zeitschrift **97**, 313 (1941) (in German), ibid **102**, 154 (1943) (in German).
[13] S.H. Maron and P.E. Pierce, J. Colloid Sci. **11**, 80 (1956).
[14] I.M. Krieger and T.J. Dougherty, Trans. Soc. Rheol. **3**, 137 (1959).
[15] D. Quemada, Rheol. Acta **16**, 82 (1977).
[16] C.I. Mendoza and I. Santamaria-Holek, J. Chem. Phys. **130**, 044904 (2009).
[17] D. He and N.N. Ekere, Rheol. Acta **40**, 591 (2001).
[18] T.B. Lewis L.E. Nielsen, Trans. Soc. Rheol. **12**, 421(1968).
[19] B.E. Rodriguez, E.W. Kaler and M.S. Wolfe, Langmuir **8**, 2382 (1992).
[20] Z. Cheng, J. Zhu, P.M. Chaikin, S.E. Phan and W.B. Russel, Phys. Rev. E **65**, 041405 (2002).
[21] J.V. Robinson, J. Phys. Chem. **53**, 1042 (1949).
[22] T. Dabak and O. Yucel, Rheol. Acta 25, 527 (1986).
[23] H.J.H. Brouwers, Physical Review E 74, 031309-1-031309-14, Erratum, ibid, 069901(E) (2006), Erratum, Physical Review E 84, 059905 (E) (2011).
[24] H.J.H. Brouwers, Physical Review E 87, 032202 (2013).
[25] H.J.H. Brouwers, Physical Review E 89, 052211-1-052211-12 (2014).
[26] G.P. Krishnan and D.T. Leighton JR, Int. J. Multiphase Flow **21**, 721 (1995).

Acknowledgements

The author wishes to thank Dr. Dipl.-Ing. G. Hüsken and Dr. P. Spiesz M.Sc. for their assistance with the graphical retrieving of the data presented in figures a and b.

Author

Prof. dr. ir. H.J.H. Brouwers
Eindhoven University of Technology
Department of the Built Environment
P.O. Box 513

NL – 5600 MB Eindhoven

S. Y. Solodkyy, P.M. Koval, I. P. Babiak, O.Ya. Hrymak

The impact of basaltic fiber on characteristics road concretes

1. Introduction

Concrete has high compressive strength and significantly lower - in tension. Fiber improves concrete in tension and increases its crack resistance. For the disperse reinforcing of concrete different types of metal, polypropylene, polymer, copolymer, glass fibers are used. Perspective is the use of basalt fiber, taking into account that the deposits of basalt are in many countries.

The sharp increase in prices for traditional steel rebar in international markets causes the need to find solutions that would restrict the use of steel. Fiber can effectively replace the reinforcing of rod reinforcement in plate designs of industrial floors, roads and highways bending elements of bridge structures.

Basalt fiber helps to eliminate the negative impact of stress concentration in the field of structural defects of cement stone, increases strength, increases the deformability and durability of concrete.

2. Analysis of recent research

As a result of theoretical and experimental studies it is proved that significant technical and economic effect of dispersed reinforcement is achieved by using of basalt fiber[1].

An important condition for the use of basalt fiber for concrete reinforcement is its chemical resistance in alkaline condition of concrete. The conducted research [2, 3] show that under certain conditions, basalt fiber can be used for concrete reinforcing.

Market analysts point out the significant increase in steel consumption in China and India as an important factor in the rise of prices for steel products in international markets. An important argument for the use of synthetic disperse armature is the simplicity of its use. [4]

Currently, deterrent factors of concrete products disperse reinforcing by glass, polymer, metal fibers, is low chemical resistance of these fibers in the environment of cement paste hardening, the high cost of synthetic fibers with their low efficiency, the shortage of metal fiber. All these drawbacks are completely absent in the basalt fiber. At the widespread use of reinforced concrete, special attention should be paid to composites, where the role of matrix is performed by cement stone, obtained on the basis of Portland cement, and basalt fibers are used as armature. Using of basalt fiber allows largely to compensate the major disadvantages of concrete - low tensile strength and high fragility fracture. When using basalt fibers, frost resistance, heat resistance, abrasion resistance, moisture resistance of material increases, and shrinkage deformations are reduced, crack resistance significantly increases, as well as toughness, dielectricity [5, 6].

In the work [7] the research results are provided concerning the influence of basalt fiber length with diameter of 16 microns (12, 24, 50 mm) and the number of fibers (1, 2, 3 wt. ° / o of the dry mixture) on the bending strength of close-grained basalt fibrous

concrete (BFC) . It is concluded that reinforcing by basalt fiber with length of 12 mm does not alter the fragile fracture of concrete prisms on bend and at the content of fiber 1-2 ° / o leads to increase of the tensile strength in bending of concrete of class B20 in 1.19 -1.23 times. At concrete reinforcement by B20 basalt fiber with length of 24 and 50 mm for the fiber content of 1-3 ° / o there is more ductile fracture and tensile strength of concrete in bending increases 1.79 - 2.24 times.

3. Problem statement

Requirements to the concretes, which are used in the construction of transport, are different from the requirements to concretes for industrial and civil construction. Thus, concrete roads have the increased demands concerning tensile strength in bending, fracture toughness, resistance, water resistance, abrasion etc.

For the efficient use of BFC in transport construction it is necessary to determine what the optimal content of basalt fiber should be put in concrete to improve its performance.

It is necessary to investigate the BFC special properties, which will allow to use it for covering roads, airports and bridges. That is why the purpose of the paper is to study the special characteristics of concrete, reinforced with basalt fiber, for the use in transport construction.

4. Raw materials and methods of preparation of cement-concrete mixture
4.1. Raw materials

Samples were prepared using Portland cement CEM II / A-S 42,5, of river sand with a module size of 1.55, gravel fractions 5-10 and 10-20. The amount of water was assumed on the basis of concrete mixture mobility ensuring S1. Plasticizing additive FK 88 was added and air - retract additive Air 202.

The concrete was investigated with design parameters C35/45, F200, W6 for the top layer of road or bridge canvas covering, into which the basalt fibra was introduced.

Basalt fiber was used (Fig.1) that is made of basalt roving with diameter of 16 microns and a length of 24 mm. Fiber content was taken by weight from the mass of dry cement and amounted from 0% (control samples without reinforcement) to 6%.



Fig.1: basalt fiber

Selection of the concrete mix founded that the necessary concrete design parameters will be provided by concrete mix, made of the following composition: Cement = 400 kg, sand = 520 kg = 620 kg scree 5-1o, scree 10-20 kg = 760, water = 135 l, plastifying additive FK 88 = 5 kg, air-retract additive = 6 202 kg, and the mixture will have a number of air 5ob retracted%. Mobility of concrete mixture S1 OK 1 = 4cm.

4.2 Methodology for preparation of cement-concrete

In the manufacture of samples at the first stage, mixing of the dry mixture of cement, sand and scree was carried out. Then mixture of fiber was put in and stirred. After thorough mixing and uniformity of the mixture achievement – water was added. Then the mixture was stirred again, put in shape and compacted to vibration. The mixture stirring was carried out in forced action mixers of rotary type. Retarder of concrete mix happened in the laboratory at temperature + 15-18 ° C. Demoulding operation of samples was carried out on the 7th day after concreting.

5. Methods of testing

Methods were used in compliance with the existing regulations.

The strength of the concrete tensile in bending was determined at the age of 30 daysthrough testing of 8 prisms with sizes 100h100h400 mm. Prior to the tests visual inspection of the prisms was carried out with the defects fixing such as chips, sinks, foreign matters. All in all, 8prisms were tested, including 2 prisms without fiber (control samples without reinforcement, series K) and 2 prisms, reinforced by fiber with length of 24 mm with the content of 2; 4; 6% from the weight of dry cement. (samples according F-2, F-4, F-6).

Compressive strength of concrete was determined by test results of cubes with dimensions 100h100h100 mm and the transition to the base model with dimensions 150h150h150 mm using the coefficient 0,95.

Determination of frost resistance of basalt fiber concrete. Frost resistance of cement samples with basalt fiber was determined by testing 2 series of concrete samples with dimensions of 100 mm 100h100h: 12 samples without fiber, 12 samples with fiber with the amount of 4% from cement weight. Samples were saturated with 5% solution of sodium chloride and placed in the freezer, they were kept for 20 cycles of alternating freezing - thawing.

Determination of water resistance of basalt fiber concrete. Waterproof of cement samples with basalt fiber was determined by testing 2 series of concrete samples as a sample-size cylinders with size of I50h150 mm: 6 samples without fiber, 6 samples with fiber (4% from weight of dry cement).

Determination of abrasion of basalt fiber concrete. Determination of the abrasion was performed on the installation using abrasion circles. 2 samples series were tested 70h70h70 mm - 3 samples in each series: the first series with the fiber content of 4% from the weight of dry cement; second - without the input of fiber (control samples).

Definition of reinforcement corrosion resistance when introduced into the composition of basalt fiber cement mixture. Reinforcement corrosion resistance when introduced into the composition of basalt fiber cement mixture was investigated by determining of the protective properties of concrete with basalt fiber concerning the steel rebars. Testing was performed by potentiodynamic method with using of water extraction at a ratio of cement / water = I / 4. To determine the possible impact of basalt fiber the research was carried out of water extraction from concrete with basalt fiber and water extraction from concrete without basalt fiber.

Basalt fiber concrete crack resistance. Characteristics of concrete crack resistance were determined at the age of 28 days during equilibrium mechanical tests of prisms with 100h100h400 mm size with pre-established crack of normal separation according to the scheme of three-point bending with a record of full phase diagram in coordinates load-deflection (FV) on the special installation. Later on the state complete diagrams configuration, power and energy complex characteristics of fracture were calculated according to the criteria of fracture mechanics.

6. The research results

The tests of experimental BFC concrete samples were done and made it possible to obtain experimental data of concrete compressive strength and tensile strength of concrete with different content of basalt fibers in concrete (Tab.1.). As the results show, the compressive strength of concrete at introduction of fiber varies slightly within the error of test.

Tab.1:
Indicators of BFC stength

№	Series of samples	Tests results of cubes кубів 100x100x100mm	Tests results of prisms 100x100x400mm				
		Medium in series concrete tensile strength in bending R, MPa	Load	Concrete tensile strength in bending Rt.b., MPa	Concrete tensile strength in bending Rt.b., taken to the base sample		Ratio Rt.b./R
					Sample	Medium	
1	К	46,6	13000	3,9	3,59	3,58	0,08
			12900	3,87	3,56		
2	Ф-2	46,0	14850	4,46	4,10	4,15	0,09
			15150	4,55	4,19		
3	Ф-4	45,8	16750	5,03	4,63	4,66	0,1
			16950	5,09	4,68		
4	Ф-6	47,1	17550	5,27	4,85	4,76	0,1
			16900	5,07	4,66		

According to test results of samples on the tensile bending (Tab.1). it was found that the optimal reinforcement of concrete mix by basalt fiber with length of 24 mm in the amount of 4% of cement weight. With increasing content of basalt fiber to 4% of cement weight there is a significant increase in tensile strength of concrete: for the samples F-2 relatively to K - 15.9%, for the samples F-4 with respect to the F-2 - 12.3 %. But with increasing of fiber content from 4 to 6% of cement weight of concrete tensile strength increasing is negligible.

After determining the test results of frost resistance of cement samples with basalt fiber we may conclude that the samples of concrete without fibers and concrete samples with the fiber introduction of 4% of cement weight in the dry state passed the test and meet the mark of concrete on frost resistance F 200.

According to the water resistance test results it is revealed that both series of samples - cylinders (with and without fiber) passed the test on the water resistance and meet the mark of concrete W6.

The test results on abrasion indicate that the introduction of basalt fiber improves the abrasion indicators of concrete (Tab.2). what is important for the concrete of transport structures.

Tab.2:
The tests results of concrete samples on abrasion

№	Series of sample	Sample mass, g		Abrasion of sample	Abrasion of sample series
		To abrasion	After abrasion		
1	K	857,3	808,4	0,98	0,97
		868,2	820,0	0,96	
		869,8	820,9	0,98	
2	Ф-4	831,2	783,8	0,94	0,86
		817,9	780,5	0,74	
		820,8	775,3	0,91	

According to the research results, in terms of passivation current density of steel rebars according to (Tab.3)., concrete with the addition of the indicated number of basalt fiber meets the demands of concrete structures with not tense steel rebars.

Tab.3:
The results for determining the protective properties of concrete with basalt fiber concerning the relation to steel rebars

Sample	Stationary potential E_r, mV	Passivation potential E_p, mV	Destruction potential E_d, mV	The passivation current density i_p, μA/c
reference	-420	-327	596	11.9
with fiber	-460	-367	460	11.7
allowable rates	≤-550	≤-450	450 - 600	10 - 25

A study to determine the fracture toughness of concrete. (Fig.2) shows a complete diagram of the material state on which power and energy crack resistance characteristics were calculated that are presented in (Tab.4.)

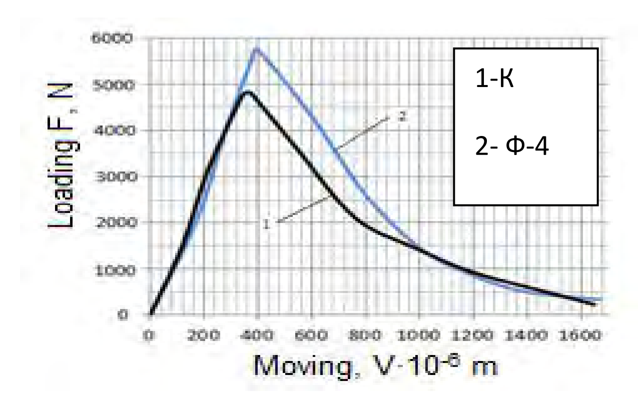


Fig.2: a complete state diagram of the tested concretes material

Tab.4:
Power and energy crack resistance characteristics of the studied concrete

Series	G_i, J/m^2	G_I, J/m^2	G_F, J/m^2	K_i, МПа·м$^{1/2}$
1	152,24	380,87	518,85	0,77
2	179,61	433,32	603,95	0,89

Concrete reinforcement by fiber of 24 mm in the amount of 4 wt. % leads to the increase of the maximum breaking load (corresponding to macrocrack shift) for 14%, with almost the same sample bend.

There is also increasing of specific energy consumption on static deformation at the beginning of the movement of the trunk crack and specific energy consumption on the local static deformation in the zone of trunk cracks for 15 and 12% respectively.

Static critical coefficient of power intensity, characterizing the concrete work performance to the time of macrocrack shift, as a result of particulate reinforcement increases by 13.5%.

We investigated also the impact of micro reinforcement with basalt fiber of concrete of beam bridge structures, reinforced by basalt plastic rebars, concerning their crack resistance. Two series of beams were tested on the effect of bending with cross section dimensions 100 x 200 mm with working span 2000mm: series B (concrete without basalt fiber, 12 bars) and CF series (concrete made of basalt fiber in the amount of 4% of cement weight, 12 beams). Each series consisted of beams, reinforced with basalt plastic rebar with diameter of 4; 6; 8; 10; 12; 13 mm, two beams with each diameter.

Studies have shown that micro reinforcement using basalt fiber of concrete of beams, that work on bend increases cracking moment by 12% and reduces the width of the crack defining to 15%.

7. Conclusions

On the basis of the conducted studies, changes of the concrete characteristics as a result of the introduction of basalt fibers in concrete mix it is set:

1. Compressive strength of concrete does not change or there is minor change (within the test error). Tensile strength in bending of concrete with fiber increases to 33% compared to the tensile strength in bending of concrete without fiber.

2. Frost resistance of concrete and concrete, reinforced with basalt fiber, following tests were not significantly different and meets the brand concerning frost resistance F200.

3. Concrete and concrete, reinforced with basalt fiber, passed the test for water resistance and meets the brand W6.

4. Abrasion of concrete with fiber decreases to 13% compared to concrete without fiber.

5. In terms of passivation current density of steel reinforcement, concrete with additive of basalt fiber amount meets the demands of concrete structures with not tense steel rebars.

6. Because of dispersed concrete reinforcement by basalt fiber with length of 24 mm in the amount of 4 wt. % , fracture toughness increases to 13.5% and energy costs for destruction - by 12-15%.

7. Micro reinforcement with basalt fiber of concrete of bend beam structures, reinforced with basalt plastic reinforcement improves their crack resistance: cracking moment increases by 12%, the width of cracks defining in beams decreases to 15%.

References:

[1] А.О. Бєлятинський, К.В. Краюшкіна Д.Я. Гігінейшвілі, / Перспективи застосування базальтового волокна-фібри при будівництві й реабілітації доріг і злітніх смуг аурододромів. // Дорожня галузь України - №6 -2014р. – с. 28-32.

[2] Новицкий А. Г. Химическая стойкость базальтовых волокон для армирования бетонов // Хімічна промисловість України. - 2003. - №3. - с. 16 - 19.

[3] Гоц В. І. Вилуговування базальтового волокна різних модифікацій / В. І. Гоц, П. П. Пальчик, С. П. Шпера, О. Ю. Резнік // Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди. Збірник наукових праць. - Рівне. 2010. - Вип. 2010. - с.17-22.

[4] Surface treated polypropylene (PP) fibres for reinforced concrete /A.M. Lypez-Buendна,, M. D. Romero-Sбnchez, V. Climent, C. Guillem //Cement and Concrete Research.– 2013.-№ 54. – P.29-35.

[5] Ghanbari A. Prediction of the plastic viscosity of self-compacting steel fibre reinforced concrete / Ghanbari A., Karihaloo B. L. // Cement and Concrete Research. – 2009. - № 39. – P. 1209–1216.

[6] Szwabowski J. Technologia betonu samozageszczalnego / J. Szwabowski, J. Golaszewski. Krakov: Stowarzyszenie Producentov Cementu, 2010. – 160 p.

[7] Заключение по результатам прочности на растяжение при изгибе бетона, армированого базальтовой фиброй производства ТОВ "Технобазальинвест" / Ю. А. Климов, Р. А. Пискун - Научно-производственное предприятие "Будконструкция", Киев, 2007. - 13 с.

Authors

Sc.D., Prof. Solodkyy Serhiy e-mail: s.solodkyy@ukr.net

Lviv Polytechnic National University –

St. Bandery Str. 12

Ukraine – 79013 Lviv

Solodkyy, S; Turba, Y.

Improvement of the fracture crack resistance of the dispersion-reinforced concrete

1. Introduction

Crack creation is a significant problem for concrete and reinforced concrete of building structures and products. It is caused by tension in the concrete from the action of external forces that may exceed the strength of concrete; internal forces, which are caused by physical - chemical processes occurring during concrete hardening.

One of the directions of solving this problem is the concrete dispersed reinforcement by fibers provided optimal content and uniform distribution in the volume of the concrete matrix.

2. The problem setting

Most researchers confirm the positive effect of concrete reinforcement by fiber of various kinds on its tensile strength in bending, impact resistance, abrasion, endurance, but fiber concrete crack resistance is not enough investigated, including the criteria of fracture mechanics.

Methods and criteria of fracture mechanics, including as a basis a fracture toughness and fracture energy, make it possible to do quantitative and qualitative evaluation of the effectiveness of dispersed concrete reinforcement by fiber of various kinds.

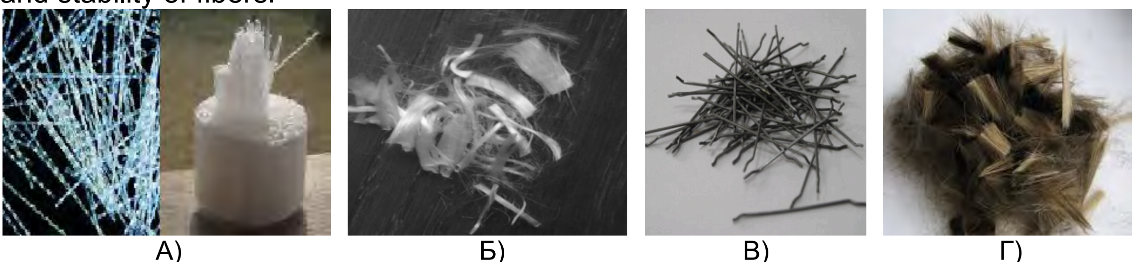
3. Objective

The objective of this work is to study the effectiveness of dispersed concrete reinforcement by fiber of various kinds to improve its crack resistance according to the fracture mechanics criteria.

4. Materials and methods of research
4.1. Materials

To prepare concrete mixtures the following materials were used:
a) portland cement CEM II/A-S 42.5;
b) fillers: small - quartz sand with module size 1.29, macadam screening of fraction 1.25 - 5.0 mm; large - granite gravel of fraction 5.0 - 30.0 mm;
c) polypropylene fiber, basalt and metal (Fig. 1):
- polypropylene rigid fiber with length of 45 mm, with cross section 1,0 × 0,5 mm, flow 4.0 - 10.0 kg per 1 m3 of concrete mix, wavy shape of which provides better adhesion to concrete;
- polypropylene non-rigid fiber with length of 12 mm, diameter 18 - 20 microns and a flow rate of 0.9 - 1.8 kg / m3, laser loosening of which also improves its adhesion;
- a metal fiber with length of 52 mm and a diameter of 1 mm with consumption of 20.0 kg / m 3, at the ends with the bent end-anchors;

- basalt fiber with the length of 24 mm, diameter of 13 - 18 mm, flow rate 1 - 8% from a weight of binder, treated with special dressing, which increases the flexible properties and stability of fibers.



А) Б) В) Г)

Fig.1: the fiber, used in the study:
A - polypropylene rigid; B - non-rigid polypropylene; C - metallic; D - Basalt

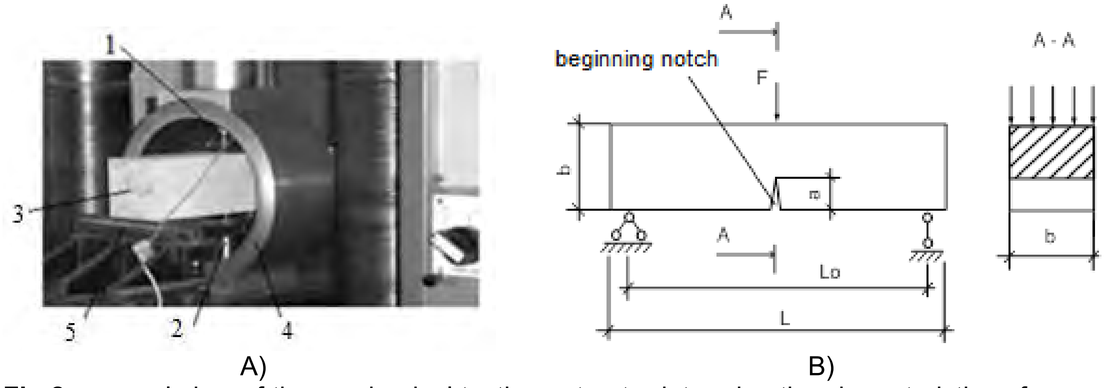
The composition of concrete mix was designed by the method of absolute volumes and composition of aggregates – according to the principle of continuous granulometry.

The nominal composition of concrete mix: Cement: Sand: Scree: Water = 1: 2.23: 3.19: 0.44, with cement consumption of 350 kg / m3 , a brand of easy input - S1.

4.1. Method of determining the characteristics of concrete crack resistance

Features of concrete strength and crack resistance were determined at the age of 28 days during mechanical testing of prisms with pre-established crack of normal separation according to the scheme of three-point bending with a record of full diagram of load-deflection (FV) on the special installation (Fig. 2A) [1, 2]. Diagram of the material state makes it possible to determine the efficiancy of the dispersed reinforcement on the subcritical stage of deformation - until macrocrack shifting (ascending branch of diagram) and on the supercritical stage that characterizes the work of concrete with the established macrocrack (descending branch of diagram).

In studies samples of size 10×10×40 sm were used with a beginning notch with height of 4 cm and 2 mm width (Fig. 2B). Initial cuts were created using cutting tools. Each series consisted of four samples.



A) B)

Fig.2: general view of the mechanical testing setup to determine the characteristics of concrete crack resistance (A) and test scheme of sample – prism on bending with the initiated crack of normal disruption (B):
1 - force sensor (tenzometr); 2 - inductive displacement sensor type; 3 sample - prism; 4 – strength dividing ring; 5 - reliance; and - the initial incision length, m; b, L, L0 - sample sizes, m; F – load for sample, N

5. Experimental research
5.1. Rigid polypropylene fiber

As technological factors of influence on the effectiveness of dispersed concrete reinforcement - fiber consumption is accepted ($Q_{фіб.}$), ratio of fiber length to the maximum diameter of the coarse aggregate ($l_{фіб.}/d_{max}$) and ratio of grains sliding of coarse aggregate ($k_{роз.}$). Accordingly, mathematical design of the experiment is presented in Table 1 and as the experimental plan – three - factor three-level plan was used, close to the D-optimal.

As optimization criteria were chosen: R_b – compressive strength, MPa; R_{tb} – tensile strength in bending, MPa; G_i – specific energy consumption at the local static deformation at the beginning of the movement of the main crack G_i, J/m^2; G_l – the specific energy consumption at the local static deformation in the zone of the main crack, J/m^2; G_F – the specific energy consumption at the local static deformation, J/m^2.

Table1:
Matrix of planning and results of three-factor three-level experiment

Points of plan		Matrix of planning			Optimization criteria				
		$Q_{фіб.}$, kg/m3	$l_{фіб.}$/ d_{max}	$k_{роз.}$	R_b, MPa	R_{tb}, MPa	G_i, J/м^2	G_l, J/м^2	G_F, J/м^2
N_1	1	10	3,0	1,7	52,8	9,47	150,95	536,39	699,90
	2	10	3,0	1,1	36,5	7,93	170,44	344,39	600,03
	3	10	1,5	1,7	57,9	10,93	225,48	693,79	804,86
	4	10	1,5	1,1	57,8	10,95	178,17	699,79	890,15
	5	4	3,0	1,7	49,7	9,47	176,18	472,79	542,78
	6	4	3,0	1,1	38,7	10,04	174,42	490,79	656,88
	7	4	1,5	1,7	46,2	8,96	162,03	428,19	618,43
	8	4	1,5	1,1	52,9	10,80	179,10	644,19	746,51
$N_α$	9	10	2,25	1,4	39,6	9,60	164,76	519,12	678,29
	10	4	2,25	1,4	40,0	8,44	159,84	459,52	513,18
	11	10	3,0	1,7	40,8	8,20	142,72	375,12	552,52
	12	7	1,5	1,4	40,6	8,96	213,86	530,52	624,71
	13	7	2,25	1,7	32,2	9,41	164,14	468,32	591,69
	14	7	2,25	1,1	43,8	8,73	151,24	480,32	599,41
n_0	15	7	2,25	1,4	48,5	9,43	277,74	438,83	634,56
	16	7	2,25	1,4	51,1	9,94	280,89	438,83	653,22
	17	7	2,25	1,4	50,4	9,71	295,41	438,83	620,32

As a result of statistical processing of the experimental results, regression equations of the 2nd order are obtained [3], which associate optimization criteria with the selected technological factors of influence. Statistical analysis of regression equations showed their adequacy at 90% probability [4].

Description of functional dependence of the researched characteristics of concrete reinforced with polypropylene fiber from the selected factors may be illustrated by yield surfaces (Fig. 3). Yield surfaces analysis helps to identify the values fields of technological factors that ensure maximum value of optimization criteria in variation factors.

Fig. 3 shows the yield surfaces when researched characteristics of concrete reinforced with polypropylene fiber reache the maximum value at the respective ratios of selected technological factors.

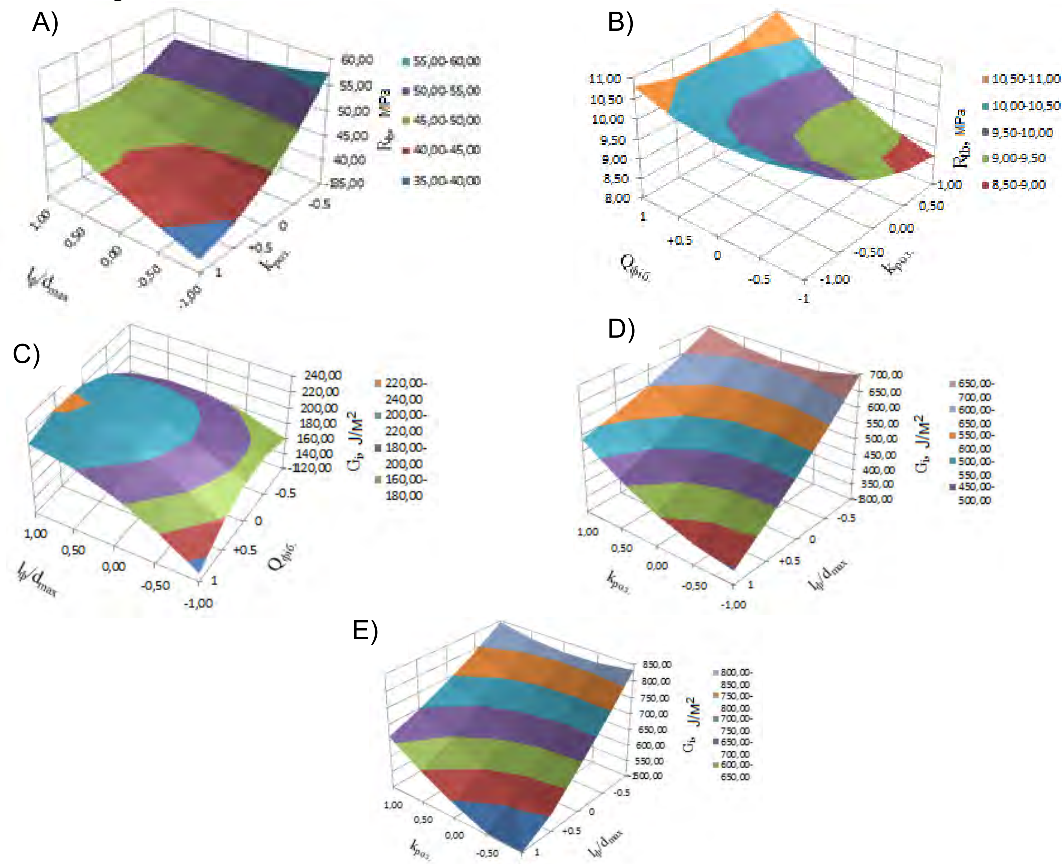


Fig.3. review surfaces of the studied strength characteristics, power characteristics of fiber concrete crack resistance at one constant and changing of the other two technological factors: a - compressive strength R_b at the rate of 10 kg fibers / m^3; b - tensile strength in bending, Rtb ratio of fiber length to the maximum diameter of the coarse aggregate 1.5; c- specific energy consumption at the local static deformation at the beginning of the movement of the main crack Gi, with a coefficient of sliding 1.1; d- the specific energy consumption at the local static deformation in the zone of the main cracks Gl, at the rate of 10 kg fibers / m^3; e - effective specific energy consumption on static destruction, Gf at fiber rate of 10 kg / m^3

Compressive strength is maximum in concrete reinforced with the maximum number of fibers (10 kg fiber per 1 m^3 of concrete mix) at a minimum level of sliding coefficient and maximum diameter of coarse aggregate 30mm – 57,3 MPa.

Maximum tensile strength at bending is achieved at maximum size of coarse aggregate, maximum dispersed reinforcement sliding ratio at the minimum and maximum levels (> 10.50 MPa). And at diameter of coarse aggregate 20 mm maximum values R_{tb} are reached during the combination of maximum fiber rate and minimum sliding ratio.

Yield surface of specific energy consumption on static deformation till the beginning of the main crack has domed appearance with a maximum value of 221 J/m^2, which is provided by a combination of sliding coefficient of 1.1, the fiber rate of 8.5 kg / m^3 and coarse aggregate size of 15 mm.

Specific efficient energy consumption on local static deformation in the zone of main crack and on static fracture reach their maximums at maximum reinforcement by fiber in conjunction with a maximum diameter of 30 mm coarse aggregate and does not depend on the sliding coefficient.

5.2. Non-rigid polypropylene fiber

In the study of concrete crack resistance by dispersed reinforcement of non-rigid polypropylene fiber it was established the impact of crack resistance increase of factors such as fiber consumption, size of coarse aggregate and grains sliding coefficient of coarse aggregate (Fig. 4, Tab. 2).

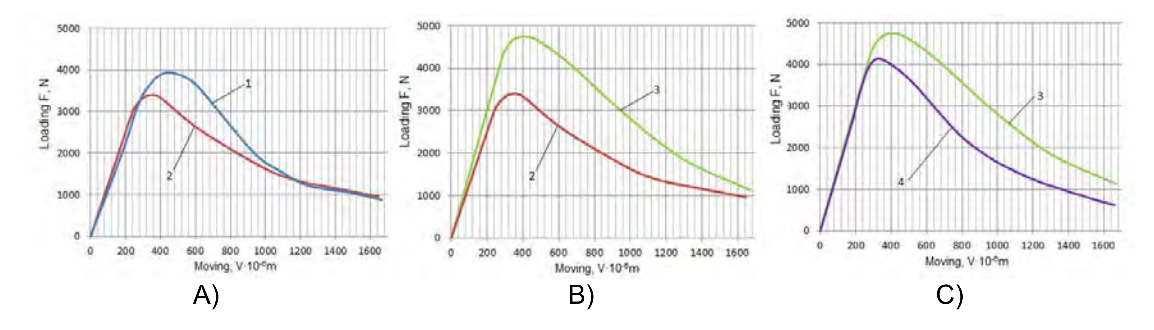


Fig.4: complete diagram of the dispersed reinforced concrete with non-rigid polypropylene fiber: A – with sliding ranging of coarse aggregate grains B - with diameter ranging of coarse aggregate; B - with ranging of fiber costs; numbers marked series in accordance with Table. 2

Table.2:
Strength and energy characteristics of concrete crack resistance reinforced with non-rigid polypropylene fiber

Series of concrete	$Q_{фіб.}$, kg/m3	$l_{фіб.}/d_{max}$	$k_{роз.}$	R_b, MPa	R_{tb}, MPa	G_i, J/м^2	G_I, J/м^2	G_F, J/м^2	K_i, MPa·m$^{1/2}$
1	1,8	15	1,7	56,1	9,03	152,3	292,17	608,5	0,73
2			1,1	44,8	7,55	113,7	240,28	489,8	0,61
3		30		62,2	9,87	218,9	335,80	686,2	0,93
4	0,9			62,3	7,91	156,0	224,06	489,3	0,66

The impact of the number increasing of the introduced non-rigid polypropylene fibers from 0.9 to 1.8 kg / m 3 conc. mix to improve dispersed reinforced concrete crack resistance is undeniable, as evidenced by increasing of tensile strength in bending 20%, fracture toughness increases by 29%. There is also a significant increase in fracture energy characteristics for 29 - 33%. Compressive strength is almost the same.

A similar pattern is observed when resizing of the used coarse aggregate - from 15 mm to 30 mm: power characteristics grow by 28% and 23.5% - accordingly compressive strength and tensile bending; fracture toughness – by 34.4%; power characteristics - specific energy consumption in static deformation at the beginning of the movement of the trunk split - by 48%, specific energy consumption at the local static deformation in the zone trunk crack by 29.1%.

The impact on improving crack resistance characteristics of sliding coefficient is slightly lower but not less important - the number increase of fine aggregate increases the strength characteristics and crack resistance energy characteristics.

5.3. The metal fiber

Qualitative assessment of crack resistance increasing of concrete reinforcement with metal fiber is shown in Fig. 5.

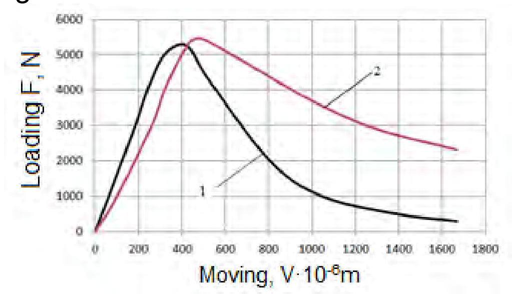


Fig.5: complete diagram of concrete material: 1-not reinforced; 2 - reinforced with metal fiber

Table.3:
Strength and energy characteristics of concrete crack resistance reinforced with not reinforced (1) and reinforced with metal fiber (2)

Series of concrete	R_b, MPa	R_{tb}, MPa	G_i, J/м^2	G_l, J/м^2	G_F, J/м^2	K_i, MPa·m$^{1/2}$
1	58,4	5,1	226,62	342,90	482,51	0,95
2	44,3	5,3	237,54	726,73	918,91	0,92

Effect of metal fiber on strength characteristics of concrete is insignificant. A compressive strength is reduced by 24%, due to balling of fiber during mixing of concrete mix with metallic fibers.

The feature and main advantage of reinforcement with metal fiber is its best work in the supercritical phase of destruction - then in the work of the composite fibers start work. Specific energy consumption at the local static deformation zone in the trunk cracks grow for 2.1 that permits concrete even after trunk cracks to withstand heavy loads compared with unreinforced.

5.4. Basalt fiber

To increase the concrete crack resistance basalt fiber was used with length of 24 mm and 50 mm with different percentages of reinforcement. An analysis of studies found that the best results are achieved by concrete reinforced with basalt fiber with length of 24 mm at 4% reinforcement of cement weight (Fig. 6).

Concrete reinforcement with basalt fiber leads to increase of the maximum breaking load (corresponding to macrocrack shift) by 14%, at almost the same design trough. Tensile strength in bending increases by 16%.

There is also increasing of specific energy consumption on static deformation at the beginning of the movement of the trunk split and specific energy consumption on the local static deformation in the area of the main crack (by 15% and 14% respectively).

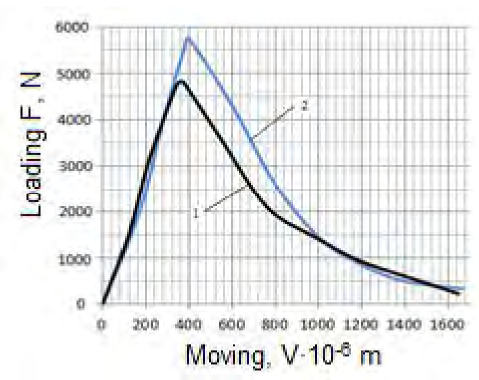


Fig.6: complete diagram of the concrete state: 1 - not reinforced;
2 – reinforced with basalt fiber in the amount of 4 wt.% conc.

Table.4:
Strength and energy characteristics of concrete crack resistance reinforced with not reinforced (1) and reinforced with basalt fiber (2)

Series of concrete	R_b, MPa	R_{tb}, MPa	G_i, J/м^2	G_I, J/м^2	G_F, J/м^2	K_i, MPa·m$^{1/2}$
1	43,2	10,17	152,24	380,87	518,85	0,77
2	45,6	12,14	179,61	433,32	603,95	0,89

Static critical strain intensity factor (fracture toughness) that characterizes the performance of concrete until the macrocrack shift due to basalt reinforcement, increases by 13.5%.

6. Conclusions

Research has established that disperse reinforcement virtually does not influence on the compressive strength, and tensile strength at concrete bending increases for 4 – 20%. The most effective influence on the growth was reinforcement with rigid and non-rigid polypropylene fiber.

The biggest effect of dispersed reinforcement with rigid polypropylene fiber is observed at supercritical stage of fracture,the maximum their content increases specific energy consumption for the local static deformation in the zone of the main crack for 51%. Increasing of the coarse aggregate size improves strength and power characteristics of fiber concrete crack resistance. The efficiency of dispersed reinforcement is provided at a combination of gravel maximum size of 15 mm in concrete with sliding coefficient value of 1.1 and a maximum size of gravel of 30 mm with sliding coefficient value of 1.7.

Maximum concrete crack resistance is achieved at the following values of technological factors: consumption of fiber - 10 kg / m3 of concrete mix; maximum size of coarse aggregate of 30mm; grains sliding coefficient of coarse aggregate within 1.1 ... 1.3.

Increase of concrete crack resistance with reinforced non-rigid polypropylene fiber is achieved by increasing of fiber costs, the increase of coarse aggregate ratios and minimum sliding coefficients.

Disperse concrete reinforcement with metal fiber improves its work at supercritical phase of deformation after macrocrack forming that allows concrete to work even when unreinforced is already destroyed.

The best is the dispersed concrete reinforcement with basalt fiber with length of 24 mm and number of 4% of cement weight. At such reinforcement there is the growth of strength and power characteristics of concrete crack resistance by 13-16%.

7. Bibliography

[1] ДСТУ Б В.2.7-227:2009 Будівельні матеріали. Бетони. Методи визначення характеристик тріщиностійкості (в'язкості руйнування) при статичному навантаженні. – К.:"Мінрегіонбуд України". - 2010.

[2] Солодкий С.Й. Тріщиностійкість бетонів на модифікованих цементах. Монографія. – Л.: Видавництво НУ "ЛП". - 2008. – с. 144.

[3] Солодкий С.Й. Експериментально-статистичне моделювання тріщиностійкості бетонів, армованих поліпропіленовою фіброю/ С.Й.Солодкий, Ю.В. Турба// Наукові нотатки: Міжвуз. зб. (за галузями знань "Машинобудування та металообробка", "Інженерна механіка", "Металургія та матеріалознавство"). – 2014. – Вип. 46. – С.512-515.

[4] Солодкий С.Й., Пелешко І.Д., Русин Р.М., Юрченко В.В. Математичне моделювання та оптимізація будівельних композитів.Л.: Видавництво НУ "ЛП". - 2006. – с. 92.

Authors

Sc.D., Prof. Solodkyy Serhiy e-mail: s.solodkyy@ukr.net

Lviv Polytechnic National University –

St. Bandery Str. 12

Ukraine – 79013 Lviv

Urkhanova L.A., Lkhasaranov S.A., Buyantuev S.L., Ochirova N.N.

Use of mineral fibers obtained by centrifugal blow method as component of fiber cement compositions

In article the results of the use of mineral fiber as a reinforcing component for Portland cement are presented. The rheological characteristics of the cement pastes with the introduction of mineral fiber and nanosilica are identified. Introduction of the nanosilica to fiber cement compositions improves the corrosion resistance of the mineral fiber, due to the fact that nanosilica binds $Ca(OH)_2$ during Portland cement hydration. Physical and mechanical properties of fiber-cement compositions are defined.

Keywords: Fiber-cement composition, mineral fiber, ash wastes, nanosilica

Introduction

Development of construction technologies entails the improvement of materials and structures. Advanced materials, articles and constructions should have a complex of improved characteristics. It is known that the concrete constructions are not sufficiently high flexural strength. This problem can be solved by dispersed reinforcement of concrete with different fibers [1-3]. Dispersed reinforcement by metal and non-metallic fibers allows to qualitatively improving the performance of composites. It is necessary to consider the possible negative influence of the hardening cement by using non-metallic mineral fibers.

The most effective of non-metallic mineral fibers for concrete dispersed reinforcement is the basalt roving and finely staple fiber. However, the technology of production of these types of mineral fibers are characterized by high energy costs. In the Republic of Buryatia a mini-factory was starting for the production of heat-insulating mineral fiber obtained by centrifugal blow method with melting the raw materials in the electromagnetic technological reactor [4]. Using this melting reactor mineral fibers were obtained from waste of ash and slag. The preparation of such fibers based on technogenic wastes into efficient construction materials is an important scientific and technical challenge. Use of these mineral fibers with less stable and homogeneous properties compared to the roving and staple fibers for dispersed reinforcement of cement composites is a promising direction in the technology of their production.

Non-metallic fibers are chemically similar to minerals of ordinary Portland cement (OPC), so they are susceptible to negative effects from the hydration products. Various methods are used to reduce the negative impact of the alkaline medium of OPC to nonmetallic fibers: heat treating the fibers to improve alkali resistance, coating the fibers with the protective layer, the introduction of siliceous additives which binds portlandite [2, 3, 5].

Various micro- and nanomaterials, in particular silica fume, are used to improve the corrosion resistance. The potential use of nanosilica (NS) obtained by evaporation of the material by a relativistic electron beam in order to increase the corrosion resistance of the fiber, is an interesting and relevant. Earlier, in [6, 7] high-strength concrete using NS have been obtained. Introduction NS leads to a change in the microstructure of the hardening stone accelerates pozzolanic reaction and forms an additional quantity of CSH (I).

Materials and methods

In current research to obtain fiber cement the following raw materials were used: OPC CEM I 32,5, a mineral fiber based on slag waste of the Buryat Republic, nanodispersed silica Tarkosil® T50.

Fiber characteristics are given in Table 1.

Tab. 1
Characteristics of Mineral fiber

Characteristic	Indicator value
The average fiber diameter, μm	8
Tensile strength, MPa	1390

Nanopowder additive Tarkosil® T50 was obtained by the apparatus, developed at the Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics, Budker Institute of Nuclear Physics SB RAS and Bardakhanov LLC (Novosibirsk, Russia). Tarkosil® T50 has a specific surface S_{sp} = 50.6 m^2/g (according to BET), so its primary particles have an average size of about 53 nm.

In order to determine rheological properties of cement pastes containing nanopowder Tarkosil® T50, was used rotational viscometer Fungilab (the Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics SB RAS). Compositions of cement pastes used for determining the viscosity are shown in Table 2. Sonication was used for the distribution of NS in water for 10 min. Compositions of cement pastes were mixed with water and water and nanosilica suspension for 5 min. Before the test, all compositions of cement pastes were kept in 5 min and then a dynamic viscosity was determined in a rotary viscometer.

Tab. 2
Compositions of cement pastes

№	Portland cement, g	Mineral fiber, g	Tarkosil® T50, g	Water/Cement ratio
1	300	-	-	0,35
2	300	-	3	0,35
3	300	-	-	0,35
4	300	-	3	0,35
5	300	12	-	0,35
6	300	12	3	0,35

Samples of the fiber cement compositions were prepared with dimensions 20*20*20 mm. Samples were stored in forms at 20-22 °C, 95-100% of humidity, then on water over for 28 days.

Scanning electron microscopy analysis (SEM) of samples of the mineral fibers were performed on a scanning electron microscope Jeol JSM 6510 LV (Centre "Progress" East Siberia state university of technology and management) with increasing x1000.

Results and discussion

The uniform distribution of the fibers in the volume of the mixture is necessary to improve the performance of high-quality fiber-cement compositions. Ensuring

uniform and homogeneous distribution mixing components to produce stable characteristics the hardened composite can be investigated by determining the rheological properties of the OPC. The rheological properties of cement pastes are changed with the introduction of nanodispersed additives [9-11]. The authors previously have been identified optimal fiber distribution method, which consists in joint mixing-grinding of Portland cement and mineral fiber in energy-intensive aggregate [12]. Joint introduction of mineral fiber and NS should affect the change in viscosity of fiber cement compositions. A detailed study of this question will allow revealing more completely the mechanism of action of nanosilica on the cement system.

Parameters of dynamic viscosity of cement pastes were determined with the introduction of mineral fibers and nanosilica (Fig. 1). Represented viscosity curves are typical for the type of coagulation systems, which include cement paste. With an increase of time from 10 to 20 minutes, there is a decrease in viscosity. The introduction of nanosilica Tarkosil® T50 increased the viscosity of the cement paste. With the passage of time (20-85 min), the viscosity of the pastes became to increase. This process was resulted from the OPC hydration and its setting had begun. It's clear, the rate of the viscosity increasing with Tarkosil® T50 is higher than that of the initial cement paste.

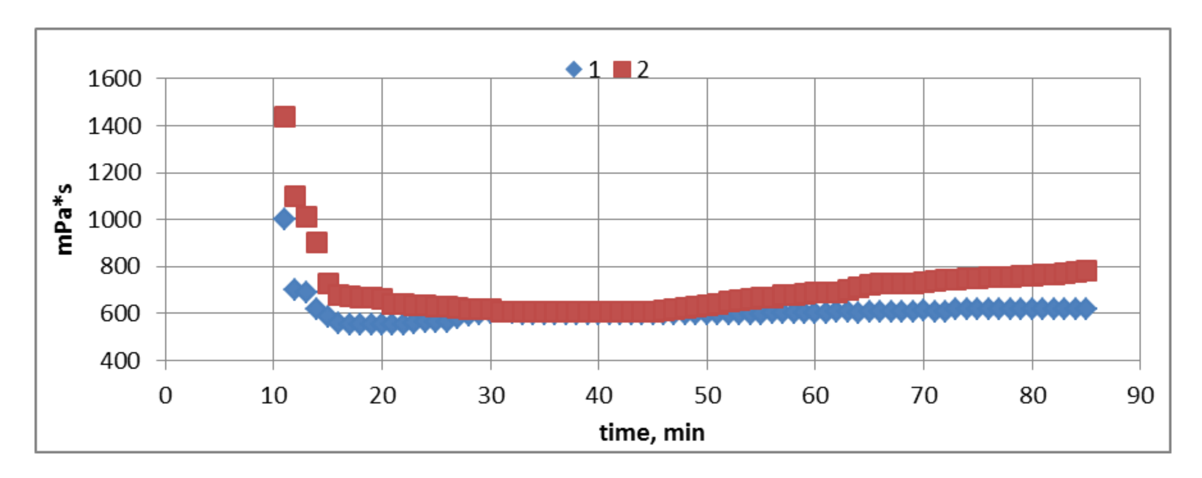


Fig. 1 Dynamic viscosity of cement pastes: 1 – control, 2 – with Tarkosil® T50

Disperse-fibrous reinforcement of cement compositions leads to an increase of viscosity and decrease in the performance of cement paste (Fig. 2).

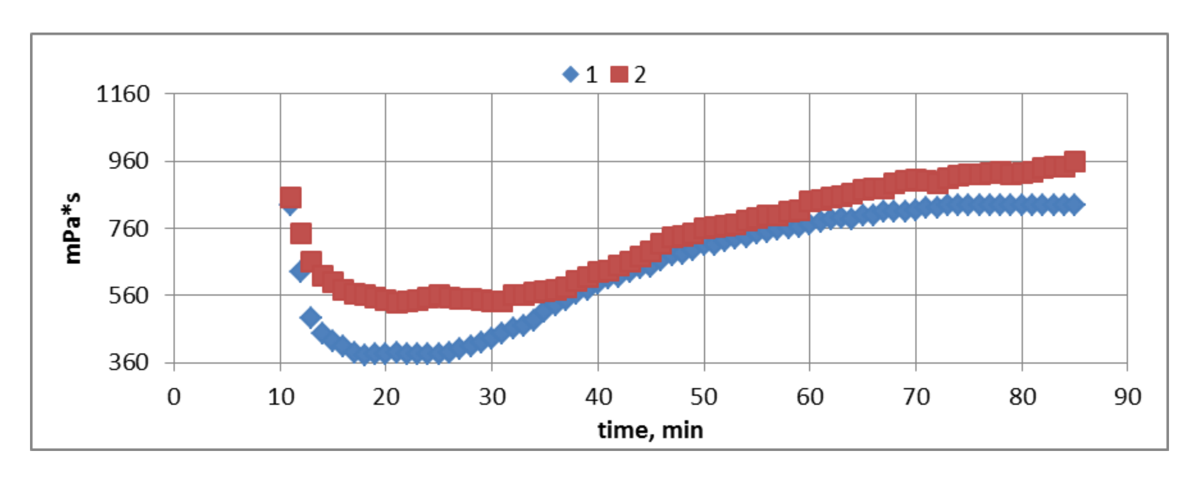


Fig. 2 Dynamic viscosity of fiber-cement pastes: 1 – control, 2 – with Tarkosil® T50

Introduction of mineral fiber "moves" the curve of viscosity down and slightly reduces the structural viscosity of the cement paste in the time interval of 10-20 minutes. It is typically that viscosity of cement paste with fibers below of the initial cement paste, however, at high shear stress. Later an increase the viscosity of cement pastes with fiber is more intense than the reference cement paste. Introduction of Tarkosil® T50, as in the case with the reference composition, leads to higher viscosity. The presence of nanosized particles reduces the amount of “free” water, thereby increasing the viscosity of cement pastes [9]. Furthermore, the introduction of nanosilica reduces setting time of cement pastes. Nanosilica particles which have a large specific surface area actively participate in the process of hydration in the first minutes, and the formation of hydration products occurs on the surface of silica particles, it promotes that the surface of the cement grains to a lesser extent remains "locked" and actively participates in the processes of hydration.

Despite the advantage of using mineral fibers for the production of fiber reinforced concrete, particularly thin fibers, it is exposed to corrosion in alkaline cement hydration. The authors have carried out studies to assess the corrosion resistance of the mineral fibers in an alkaline medium with the introduction of nanosilica. Figure 3 shows images of samples of the mineral fiber based on ash and slag wastes before and after the boiling in a saturated lime solution. This method allows evaluating corrosion resistance of fibers when exposed to alkaline medium. Original fiber is characterized by a smooth flat surface before the boiling (Fig. 3a), after the boiling there are traces of interaction with the lime and fiber which causes the appearance of defects and new growths on the fiber surface (Fig. 3b). The surface of the fiber, boiled with the addition of nanosilica is remained smooth and flat with minor inclusions of new growths, products of interaction of NS with lime (Fig. 3c).

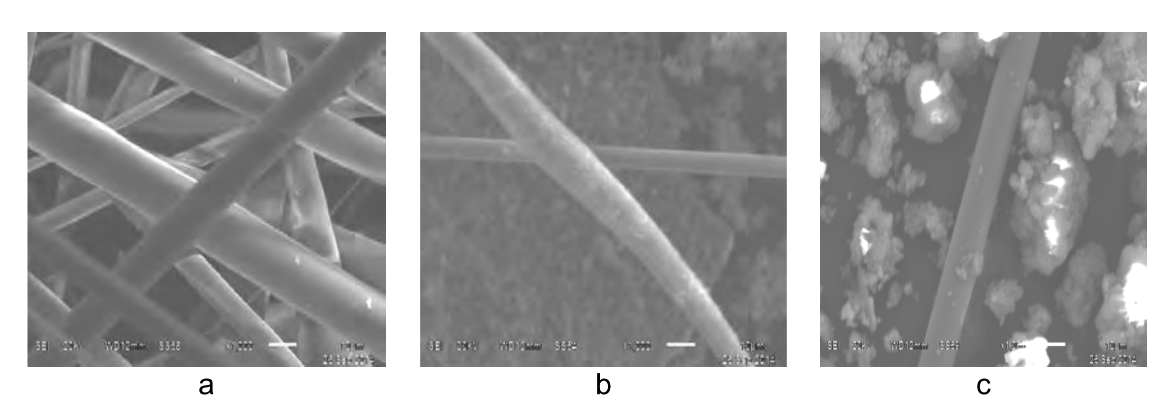
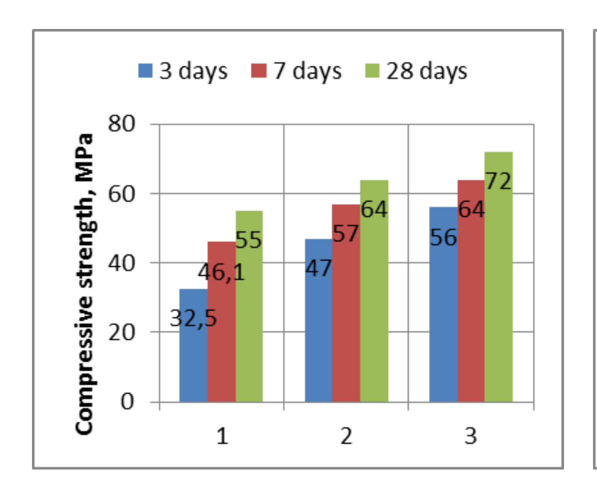


Fig. 3 SEM the surface of mineral fiber: a – original, b – after the boiling in lime solution, c – after the boiling in lime solution with addition of nanosilica

Therefore, studies have shown that NS with high specific surface and chemical activity is reacted with portlandite during cement hydration, preventing corrosion of the mineral fiber. This leads to an increase in strength of cement and enhancing the effect of fiber reinforcement (Fig. 4).



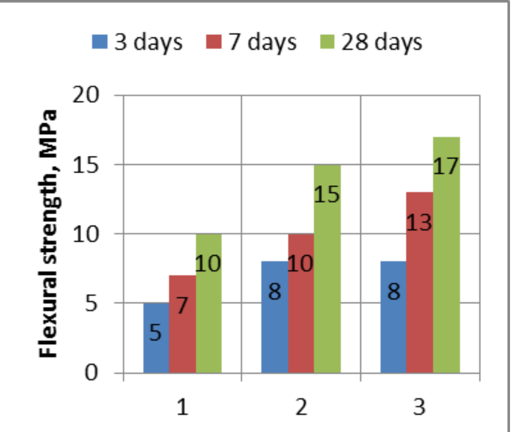


Fig. 4 Compressive (a) and flexural (b) strength of fiber-cement compositions: 1 – control, 2 – with mineral fiber, 4% by weight; 3 – with mineral fiber and nanosilica, 4% by weight

The introduction of the mineral fibers increases the compressive strength after 28 days by 16%, the flexural strength by 50% compared to control composition. The additional introduction of NS improves the physical and mechanical properties: compressive strength by 30%, flexural strength by 70%. Noticeable increase of flexural strength is associated with the reinforcing action of mineral fibers, and the introduction of nanosilica due to an increasing the corrosion resistance of the fiber.

Conclusions

The presence of nanoparticles reduces the amount of “free” water. Introduction of nanosilica reduces setting time of cement pastes because nanosilica actively interacts with the cement particles, and leads to accelerated hydrolysis of cement minerals. Researches of rheology of cement pastes in the initial period of hydration confirm the hypothesis about the mechanism of the nanosilica influence on a cement system, improving the basic physical and mechanical properties of cement composites.

Nanosilica with developed specific surface and high chemical activity reacts with portlandite formed during the hydration of cement and prevents corrosion of the mineral fiber. Joint introduction of mineral fiber and nanosilica leads to increased physical and mechanical properties of fiber-cement compositions.

References

[1] Pukharenko Y.V. Restoration and construction: the potential fiber reinforced materials and products. Modern problems of science and education. 2012, no. 4.

[2] Borovskikh I.V., Khozin V.G. Changing the length of basalt fiber with its distribution in the composite binder of high strength fiber concretes. Proceedings of the Kazan State University of Architecture and Construction. 2009, no. 2 (12), pp. 233-237.

[3] Stepanova V.F., Buchkin A.V. Corrosion behavior of basalt fiber in cement matrix of concrete. Construction materials, equipment, technologies of XXI century. 2011, no. 9, pp. 22-26.

[4] Buyantuev S.L., Kondratenko A.S. The study of physical and chemical properties of mineral fibers obtained by an electromagnetic technological reactor.

Bulletin of East Siberia state university of technology and management. 2013, № 5 (44), pp. 123-129.

[5] Babaev V.B., Strokova V.V., Nelyubova V.V., Savgir N.L. The question of alkali resistance of basalt fiber in cement system. Bulletin of Belgorod state technological university named after V.G. Shukhov. 2013, no. 2, pp. 63-66.

[6] Urkhanova L.A., Bardakhanov S.P., Lkhasaranov S.A. High strength concrete on composite binders. Construction materials. 2011, no. 3, pp. 23-25.

[7] Urkhanova L.A., Lkhasaranov S.A., Nomoev A.V., Lygdenov V.C. Fine-grained cement concrete with nanodispersed modifier. Nanotechnologies in construction. 2010, no. 4, pp. 19-29.

[8] Lukashov V.P., Bardakhanov S.P., Salimov R.A., Korchagin A.I., Fadeev S.N., Lavrukhin A.V. A method for producing ultrafine silica, device for its implementation and ultrafine silica. RU Patent № 2067077. 1996.

[9] L. Senff, D. Hotza, W.L. Repette, V.M. Ferreira, J.A. Labrincha, Mortars with nano-SiO2 and micro-SiO_2 investigated by experimental design, Constr. Build. Mater. 24 (8) (2010) 1432–1437.

[10] L. Senff, J.A. Labrincha, V.M. Ferreira, D. Hotza, W.L. Repette, Effect of nano silica on rheology and fresh properties of cement pastes and mortars, Constr. Build. Mater. 23 (2009) 2487–2491.

[11] Quercia, G. Water demand of amorphous nano silica and its impact on the workability of cement paste /G. Quercia , G. Hüsken, H.J.H. Brouwers// Cement and Concrete Research, Vol. 42, pp. 344–357, 2012.

[12] Urkhanova L., Lkhasaranov S., Rozina V. Increased corrosion resistance of basalt reinforced cement compositions with nanosilica. Nanotechnologies in Construction. 2014, Vol. 6, no. 4, pp. 13-27.

Abdrakhmanova K.K.

The nano-structured sulfur composites for road construction

1. Indroduction

The potential approach to the improvement of sulfur composites is based on synergetic interaction effects at the phase boundary. In reinforced, frame and matrix composites and materials of interpenetrating structure types the greatest potential for positive change in their properties is based in the modification of binding agents themselves [1].

Negative properties of sulfur such as fragility and low hardness are revealed as a result of polymorphic transformation as it is cooled down from melting. As polymorphic transformation takes place structural changes at which sulfur abruptly changes its properties happen. The strength of sulfur-containing materials is determined by the allotropic form of the sulfur modification, the structure's variety - evidently or latently - crystal, sizes of sulfur particles. It is known that at temperature lower than 95,5 ^{0}C monoclinic sulfur is transformed into a rhombic shape thus it is re-crystallized resulting in integrity damage. That is the major obstacle to wide application of sulfur as binding element.

Necessary condition allowing the expenditure of the field of application of sulfur-based materials is the decrease of the scale level of sulfur heterogeneity down to nano-level where the concept of allotropic sulfur modifications loses its significance.

Taking it into consideration, study of the possibility of production of nano-composites through modifying the sulfur by nano-dispersed fiber-type particles in order to eliminate any internal stresses and embrittlement of sulfur seems promising. The - solution is focused not only on reduction of size of the particle, but also on the special properties that are inherent to nano-layers, nano-crystals and nano-particles and related to so-called size effects [2,3]

2. Experimental program

2.1. Raw Materials

Sulfur is a by-product of the refining of the Tengiz field's associated oil gas. Main characteristics of sulfur are shown in Table 1.

Tab.1:
Characteristics of sulfur wastes

Characteristics		Value
Density	[g/cm^3]	1.92-2.07
Melting temperature	[ºC]	103-119
Specific surface	[m^2/g]	1.04-2.61

The study of the composition of sulfur was conducted on X-ray fluorescent analyzer Epsilon, a manufacturer of PANalytical. The radiographs of sulfur is shown in Figure 1.

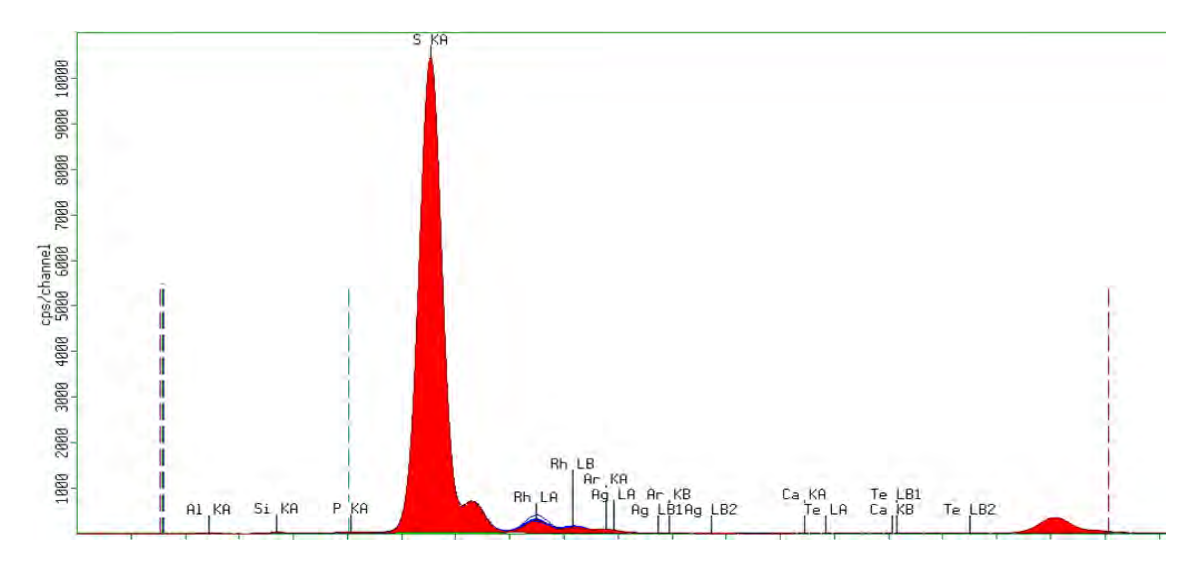


Fig.1: X-ray of sulfur wastes

Chrysotile asbestos has been applied as a reinforcing agent. The developed technology uses chrysotile asbestos's unique property of splitting into very thin elastic, durable tubular fibers with cross dimensions of less than one micrometer. Asbestos density: 2.4-2.6 g/cm^3; porosity: 5-6 %; water absorption: 3-4%; hygroscopic moisture removal temperature: 100-120°C; tensile strength: 800 MPa; specific surface: 20m^2/g; module of elasticity: 80-100 GPa.

Limestone has been applied as a mineral filler. Limestone density: 1.4 -1.8 g/cm^3; true density: 2.41-2.61g/cm^3; porosity: 11.5-40%; water absorption: 8-20%; compressive strength in dry state: 54-98.3 kg/cm^2 ; compressive strength in water-saturated state: 40.5-78.5 kg/cm^2 ; strength loss after freezing tests: 10.8-46.9%.

2.2. Experimental Process

Sulfur micronization implies breaking down the particles into nano-size ones, involving high power consumption to increase the boundary surface. The micronization can be carried out by: restoring the sulfur from polysulfide solutions; ultrasound dispergation; mechanical dispergation. When sulfur is restored from polysulfide solutions it is difficult to produce dimensional samples due to very thin sulfur layers on the surfaces. Sulfur in ultrasound dispergator shall be dispergated in a water medium and then dried, which significantly complicates the process . Mechanical dispergation of pure sulfur: it cannot be ground in any breaker due to high electrostatic charging and its aggregation.

Sulfur was grounded in vibrating mill in two ways - together with filler and binding component and separately. When grounded separately sulfur was found to be sticking to the mill walls and the grinding balls. It has been established that sulfur dispergation requires application of desintegrators or planetary mills as well as modern ultra-fine grinding equipment with mechanic-chemical activation and deagglomeration effects.

Solution is in development of the method of sulfur micronization through grinding it in dry state together with the composite components being limestone and asbestos.

The optimum sulfur composite heat processing parameters have been determined based on changes in their strength characteristics. Molten sulfur was produced at 130-140^{0}C, the optimal duration of the heat treatment was 4 minutes (Figure 2).

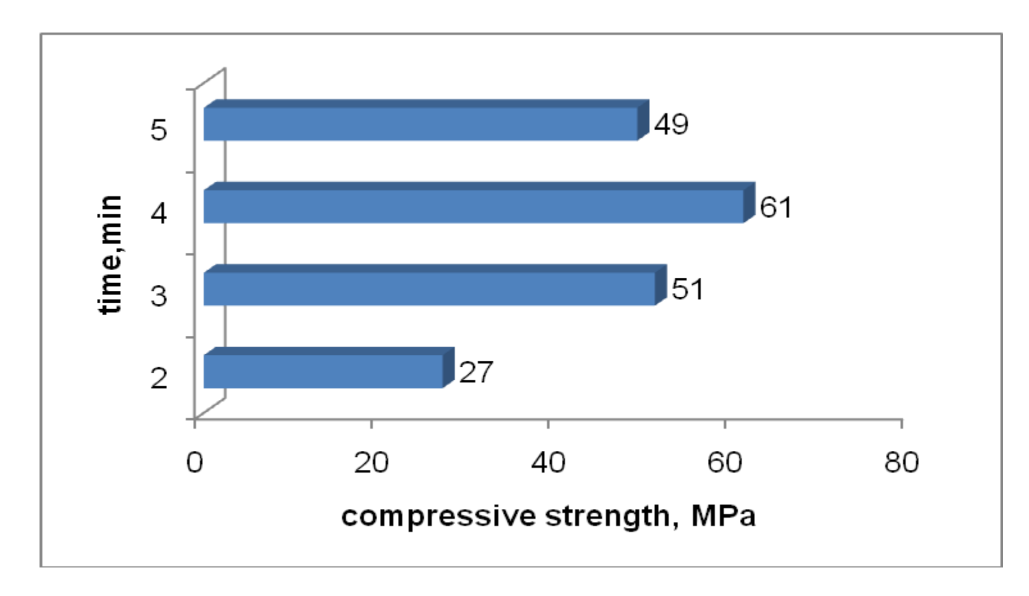


Fig. 2: dependence of the sulfur composites properties from heat-treatment duration

But attempts to introduce reinforcing fibers into the molten sulfur were unsuccessful as significant viscosity of the molten sulfur does not allow distributing fibers even with nano-dimensions. As the result, components were ground together, which allowed them to be distributed evenly. The duration of grinding was varied in the range of 5-20 minutes to stabilize the particle size distribution. High convergence of the particle size of 3 samples is reflected in Figure 3.

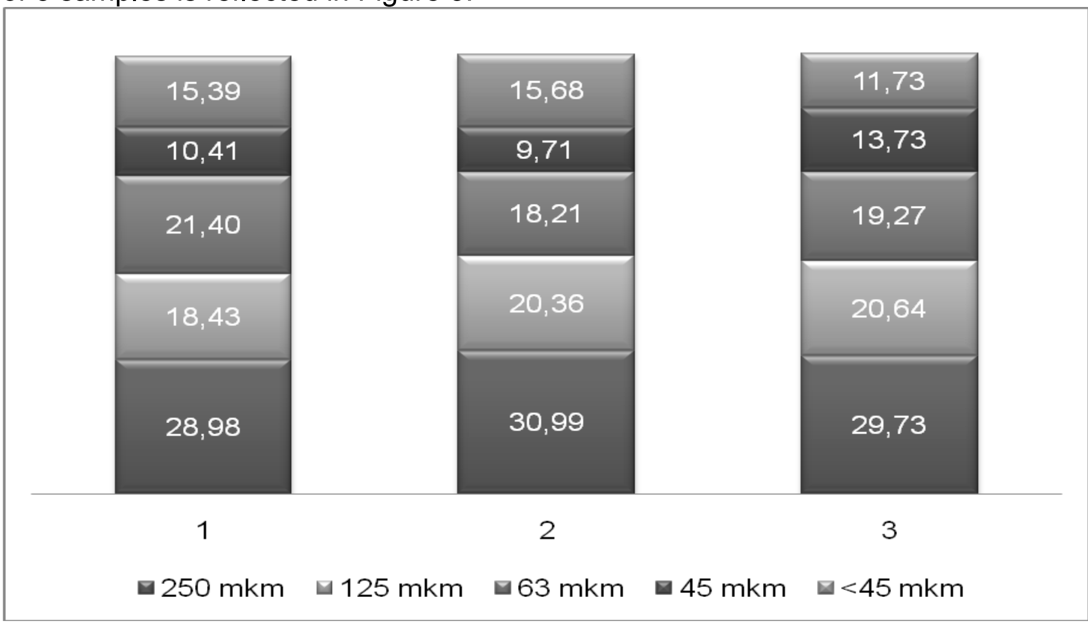


Fig.3: grain size distribution of sulfur

3. Results and discussion

In order to develop sulfur micronization methods composites with the sulfur/limestone ratio varied in range 2 : 3, asbestos content: from 3-9% were studied.

Properties of reinforced composites significantly depend on the properties of the components' composition and relative positions, peculiarities of their interaction at interphase boundary, diffusion of the matrix and fibers' components, which means that a certain ratio shall be kept between fibers and matrix and their selection shall be well-reasoned. When developing the methods of reinforcing the micronized sulfur with fiber materials there has been studied the influence of the extent to which the composite is filled with the reinforcing component to form a microstructure in which each asbestos tube is surrounded with the binder matrix layer to ensure the highest adhesion. The results of the study of quantity of the binding component in sulfur composite showed the optimum content of asbestos to be 7% (Figure 4).

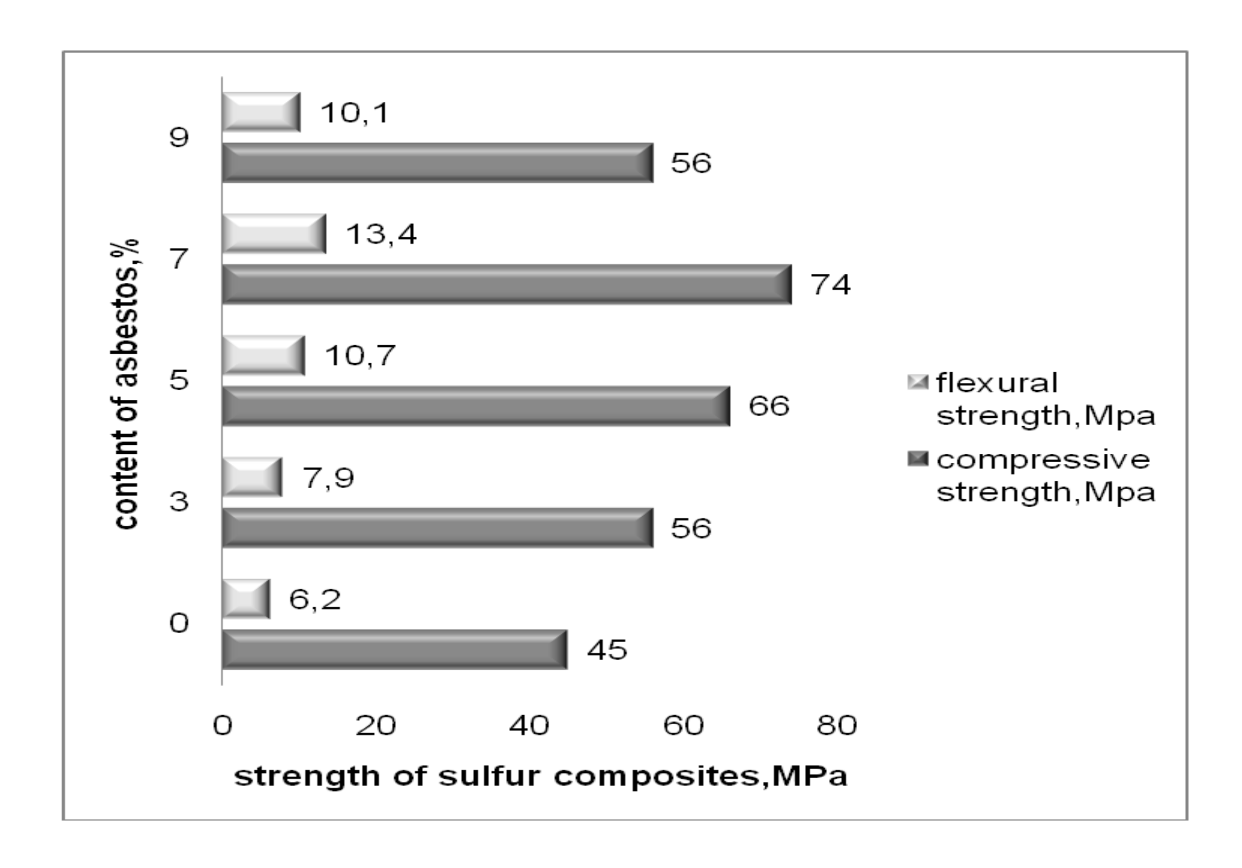


Fig.4: dependence of the sulfur composites from asbestos content

The results of comparative tests of sulfur composites and cement concretes have shown that by physical and mechanical properties the sulfur composite is not inferior to the traditional concrete and by some indexes it is superior. For instance, sulfur composites' strength characteristics are 20-30% higher, water absorption is 3 times lower, frost resistance is twice as high and wearability is 30% lower (Figure 5).

compressive strength, MPa

0 10 20 30 40 50 60

water absorption, %

0 0,5 1 1,5 2 2,5

frost resistance, cycle

0 50 100 150 200 250 300 350

wearability, g/cm2

0 0,1 0,2 0,3 0,4

Fig.5: the properties of sulfur composites and cement concrete

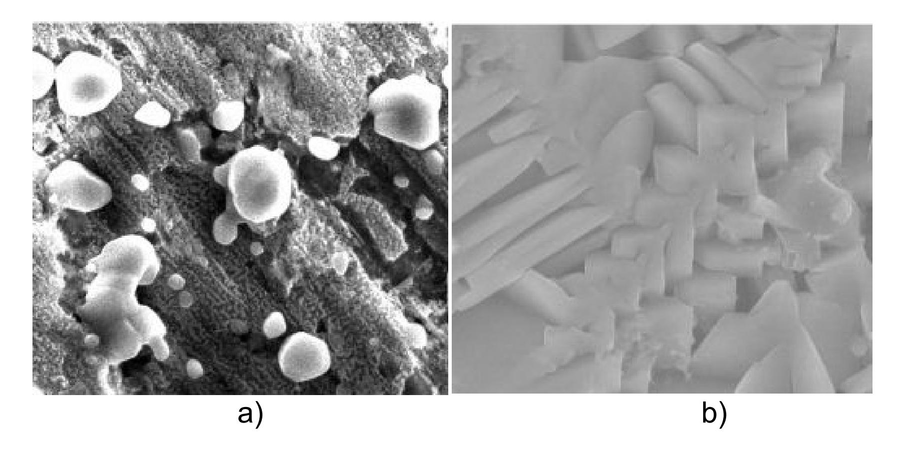


Stable structure of sulfur composites with binary micro-fillers (mineral and fiber) is characterized by improved operational strength and deformation parameters. Durability of nano-structured sulfur composites is determined by the character and value of forces of interactions of relations occurring on the modified binding filler boundary surface.

Elimination of electronic insufficiency through introducing stabilizers is required in order to stabilize polymer sulfur molecules that have unsaturated electronic structure resulting in instability. Regulation of their quantity and melting temperature mode allows production of sulfur binding agent with stable physical-and-mechanical properties [4].

Appling filler for the sulfur composite in quantities comparable to the sulfur content creates prerequisites for heterogeneous primary nucleation when crystallized on hard particles [5]. As the result, filler has structure-forming effect on the sulfur matrix. When

appling limestone as a filler in the sulfur composite matrix calcite microcrystals are found. They have perfect cleavage are extracted from limestone when ground and make the sulfur composite matrix highly durable (Figure 6a). Filling the molten substance with the fiber filler results in forming of foliated-and-flaky sulfur composite structure and the tubular structure of chrysotile asbestos, when using a capillary suction method, retains the molten sulfur in a form of ultra-thin particles. Joint grinding sulfur with fillers allows to form an optimal fine-grained homogeneous dense structure that ensures high properties of sulfur composites. Microstructure of sulfur composite represented by tightly bound particles fillers and filling the pore space of plasticized sulfur, which is a single matrix with numerous jumpers (Figure 6 b).



a) b)

Fig.6: microstructure of sulfur composites
a) sulfur composites filled with milled limestone
b) sulfur composites filled with milled limestone and chrysotile asbestos

During process of create of sulfur composites formed the homogeneous nanostructure of limestone and nano-tubular structure of chrysotile asbestos. In the result occur fragmentation of melt sulfur in the form of drip inhomogeneous nano-particles of possible amorphous structure from which then be forming ultrafine sulfur crystals. Distributed within a carbonate-chrysotile matrix sulfur crystals pass and the matrix in turn takes on deformation of the crystal lattice at polymorphic restructuring of the metastable monoclinic sulfur in a stable orthorhombic modification.

Theoretically dense packing is not possible as that each fiber has to be surrounded by a layer of the matrix to ensure the highest adhesion of fibers, to transmit mechanical forces between the reinforcing fibers and the matrix and for the achievement maximum monolithic composite. In addition, the high adhesion of the composite components shall be maintained in operational conditions under active external influences on sulfur composites, including moisture, corrosive fluids, high mechanical loads, thermal processes [6]. Minimum change in the properties of the reinforcing fibers under the influence of matrix components or operating conditions, which is typical for asbestos in the studied parameters of operation is of fundamental importance.

The size of the microparticles of the original components affect the strength and elasticity of sulfur composites as the seal the composite occur in the initial stage as result of rapprochement of sulfur particles and fillers, and then creation of a monolithic structure as the result of the penetration of particulate sulfur in the micropores of porous natural-fibrous fillers. The sulfur is stabilized and immobilized in the microporous cavities carbonate-asbestos matrix, providing permanence of properties.

Creation of fragmented structure of the sulfur composite allows to explain the improvement of his properties in relation to the characteristics of the original components. Such a method of micronization original particles sulfur composites refers to the so-called matrix isolation nano-particles of sulfur in the massive body of the nano-composite [7]. Feature of the synthesized matrix is its porous-fibrous microstructure. A uniform distribution of sulfur in the space of the matrix occurs in during co-grinding components, at the heat treatment the sulfur does not formed massive layers and sulfur particles fragmented in the chrysotile-carbonate matrix.

The sulfur in the molten state has a very low surface tension. The maximum reduction in viscosity of sulfur allows to perform capillary effect and the walls of filled tubes in turn will prevent crystallization of sulfur in the form of large crystals that reduces the brittleness of the composites and allows plasticity which is not peculiar to traditional sulfur-containing materials. Manifestation of this effect in the sulfur composites promotes synergy of its physical and mechanical properties.

The improved properties are obtained not by chemical interaction of the components of sulfur composites, but by creation of three-dimensional nano-structured systems. Superdispersed mineral fibers form the bulk structure with enormous internal surface area. High adhesion properties of the fibers to nano-structured sulfur makes the framework almost inseparable from the sulfur binder, which excludes destructurization even in the case of sufficiently strong and corrosive effects on the surface of composites.

At the transition on nanotechnology with decreasing grain size crystalline sulfur increasing the volume fraction of intergranular material and the surface of grain boundaries prevent to the dislocation motion. For small nano-scale grains the increase of strength occurs due to the low density of existing dislocations and the difficulty of formation of new dislocation, i.e. the formation of nano-sized structures based on sulfur allows to obtain materials with high properties.

Thus, the nano-structuring of the sulfur particles provides uniform microstructure with insulation particles of sulfur by the nano-fibres chrysotile asbestos and ultrafine particles of carbonate. Uniform distribution of the components in the spatial structure during the heat treatment prevents the formation of massive layers of sulfur, which is fragmented in carbonate-chrysotile matrix, compensating the internal stresses, and provides the high properties of sulfur composites.

4. Conclusions

The work contains the results of nano-structural modification of sulfur that prevents polymorphic transformations from influencing properties of sulfur composites where sulfur is present in a thermodynamic stable condition that precludes destruction when operated. It has been established that the properties of sulfur-based composite materials can be significantly improved by modifying sulfur and structuring sulfur binder by nano-dispersed fiber particles and ultradispersed state filler.

Modification of properties sulfur compositions is caused not by the chemical interaction of the composite components, but by creation of three-dimensional nano-structured system where synergistic effect is manifested. It shows the possibility of modifying Tengiz sulfur by its' fragmenting which ensures that the structured sulfur is structurally

changed and stabilized through reinforcement by ultradispersed fiber particles allowing the phase contact area to be multiplied.

Special role in the formation of the microstructure sulfur compositions belongs to the fillers and reinforcing components, triggering the phenomenon of capillary suction, which has stabilizing effect on the physical and mechanical properties sulfur compositions. Interaction between nano-dispersed fibers of chrysotile asbestos and sulfur ensures the implementation of the mechanical properties of chrysotile asbestos tubes in reinforced composite and its integrity provided that the surface of chrysotile asbestos tubes are highly moistened with molten sulfur and there is high adhesion between the tubes and the matrix that, in addition to sulfur, contains limestone microparticles.

Ability to apply materials in severe operation conditions and possibility of exposure in both aggressive medium and mechanical loads makes produced sulfur composites required by the road construction industry

References

[1] Shpak, A.; Gorbyk, P.: *Nanomaterials and Supramolecular Structures. Physics Chemistry and Applications* , Springer, 2009

[2] Poole, Ch.; Owens, F.: *Introduction to Nanotechnology,* Wiley Interscience, 2011

[3] Cao, G.; Wang, Y.: *Nanostructured & Nanomaterials. Synthesis, Properties & Applications,* World Scientific Publishing Co, 2003

[4] Urakaev, F.; Bazarov, L.: Kinetics of homogeneous nucleation of monodisperse spherical sulphur and anatase particles in water-acid systems, *Journal of Crystal Growth* (1999), P 223-232

[5] Massalimov, I.: On the possible mechanism of energy transmission by mechanical impact, *FBMT* (2001), P 59

[6] Massalimov, I.; Chuikin, F.: Protection of building constructions with sulfur impregnating solution, *Study of Civil Engineering and Architecture SCEA.* 2 (2013) P.19-24

[7] Hirth, J.; Lothe, J.: *Theory of dislocations*, McGraw-Hill Company, 1972

Autors:

Ph-D. Klara Abdrakhmanova klara.abd@gmail.com
Kazakh National Technical University
Satpaev str. 22

050013 Almaty

Müller, M.; Ludwig, H.-M.; Schulte-Schrepping, C.; Breitenbücher, R.

Dauerhafte Betonfahrbahndecken durch Verwendung unterschiedlicher Bindemittel in Ober- und Unterbeton

1 Einleitung

Für die Herstellung von Betonfahrbahndecken wird traditionell Portlandzement (CEM I) eingesetzt, da erfahrungsgemäß bei Verwendung von CEM I Betonfahrbahndecken mit hohem Frost-Tausalz-Widerstand ohne erhöhten Nachbehandlungsbedarf zielsicher hergestellt werden können. Aus ökologischer und wirtschaftlicher Sicht wäre auch der Einsatz hüttensandhaltiger Zemente sinnvoll, jedoch gibt es Bedenken, ob bei Verwendung solcher Zemente ein ausreichend hoher Frost-Tausalz-Widerstand bei Betonfahrbahndecken sicher erreicht werden kann. Dies betrifft insbesondere Zemente mit Hüttensandgehalten > 30 %.

Neben den ökologischen Aspekten sind Betone mit Portlandzement auch hinsichtlich einer betonschädigenden Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) als vergleichsweise ungünstig einzustufen. Bei Verwendung potentiell alkaliempfindlicher Gesteinskörnungen kann durch Zemente mit einem Hüttensandanteil von ca. > 30 % [1] oder Zugabe von Flugasche [2] eine betonschädigende AKR vermieden bzw. zumindest stark verzögert werden kann. Der hinsichtlich AKR-Vermeidung positive Einfluss hüttensandhaltiger Zemente resultiert dabei aus einem dichteren Mikrogefüge des Betons, wodurch Feuchte- und Stofftransporte deutlich verringert werden können. Weiterhin wirken sich auch zementchemische Einflüsse, wie ein geringerer Portlanditgehalt, eine verringerte OH-Ionenkonzentration (niedrigerer pH-Wert) sowie eine Absenkung des CaO/SiO_2-Verhältnis in den C-S-H-Phasen positiv auf den Widerstand gegen eine AKR aus.

Im Rahmen des hier vorgestellten Projektes wurde der Ansatz verfolgt, Zemente mit hohem Hüttensandgehalt ausschließlich im Unterbeton einer Betonfahrbahndecke einzusetzen, während der höher beanspruchte Oberbeton mit CEM I bzw. CEM II/A-S hergestellt wird. Derzeit ist in den TL Beton-StB 07 jedoch festgelegt, dass bei zweischichtigem Einbau Ober- und Unterbeton mit Zement der gleichen Art und Festigkeitsklasse herzustellen sind.

Neben hüttensandhaltigen Zementen kann auch ein teilweiser Zementersatz durch Flugasche zu einer ökologische Optimierung der Betonfahrbahndecke beitragen und parallel ebenfalls den Widerstand gegen eine AKR erhöhen. Jedoch existieren auch hier Bedenken hinsichtlich des Frost-Tausalz-Widerstandes der Betonfahrbahndecke. Dementsprechend wird in den TL Beton-StB 07 der Einsatz von Zusatzstoffen eingeschränkt, so dass Flugasche zugegeben werden kann, diese jedoch zur Absicherung des hohen Frost-Tausalz-Widerstandes weder auf den Zementgehalt noch auf den w/z-Wert anrechenbar ist.

Im Rahmen eines Forschungsvorhabens sollten die notwendigen Kenntnisse gewonnen werden, um eine kritische Bewertung der zu berücksichtigenden Einschränkungen in der Verwendung unterschiedlicher Bindemittel im Ober- bzw. Unterbeton sowie ggf. eine Anrechenbarkeit der Flugasche im Betonstraßenbau vornehmen zu können. Im Ergebnis wird eine Modifizierung der entsprechenden Einschränkungen angestrebt.

Es galt nachzuweisen, dass sich unter den spezifischen Randbedingungen von Fahrbahndecken aus Beton weder für Herstellung, Nutzung sowie Dauerhaftigkeit Nachteile oder Beeinträchtigungen ergeben. Insbesondere ist dabei das Verbund- und Verformungsverhalten der beiden unterschiedlichen Betone zu berücksichtigen. Weiterhin war zu untersuchen, inwiefern durch die Verwendung von hüttensandhaltigen Zementen bzw. von Flugasche im Unterbeton das Risiko einer AKR vermindert wird und dadurch die Anzahl an verwendbaren Gesteinskörnungen im Unterbeton vergrößert werden kann.

2 Versuchsprogramm

2.1 Versuchsumfang

Entsprechend der in der Einleitung dargelegten Problemstellungen wurde ein Untersuchungsprogramm mit folgenden Schwerpunkten festgelegt.

1. Beurteilung des AKR-Minderungspotentials hüttensandhaltiger Bindemittel sowie von Flugasche im Unterbeton mittels AKR-Performanceprüfung
2. Auswirkung der Verwendung hüttensandhaltiger Zemente sowie von Flugasche auf den Frost-Tausalz-Widerstand von Ober- und Unterbeton
3. Auswirkungen unterschiedlicher Betonparameter auf die baupraktische Ausführbarkeit sowie auf das Langzeitverhalten.

Hinsichtlich der baupraktischen Ausführbarkeit lag der Fokus auf der Verlangsamung der Festigkeitsentwicklung des Unterbetons, was ggf. ein rechtzeitiges Befahren der jungen Fahrbahndecke (Ausbürsten, Fugenschneiden) verhindern könnte. Dabei wurden auch unterschiedliche Lagerungstemperaturen berücksichtigt. Die Auswirkungen auf das Langzeitverhalten wurden u. A. an großformatigen, zweischichtigen Betonbalken untersucht, die einer zyklischen Belastung ausgesetzt wurden. An diesen Balken wurden die Gefügedegradation und auch eine Schwächung der Verbundfuge untersucht. Im Rahmen dieses Beitrages werden nur ausgewählte Ergebnisse zu den ersten beiden Schwerpunkten sowie zur baupraktischen Ausführbarkeit dargestellt.

2.2 Ausgangsstoffe

Für die Untersuchungen wurden fünf Zemente mit identischer Klinkerbasis aber unterschiedlichem Hüttensandgehalt verwendet. Angestrebt wurde eine Abstufung des Hüttensandgehaltes von ca. 0, 15, 30, 40 und 50 %. Für das Untersuchungsprogramm konnte ein Hersteller gefunden werden, der entsprechende Zemente bis zu einem Hüttensandgehalt von ca. 40 % produziert. Der Zement mit 50 % Hüttensand (CEM III/A (Labor)) wurde durch die Zugabe von Hüttensandmehl zu dem Zement mit 40 % Hüttensand hergestellt. Weiterhin wurde eine Steinkohlenflugasche gemäß DIN EN 450-1 verwendet.

Tabelle 1: Eigenschaften der Zemente

	CEM I 42,5N	CEM II/A-S 42,5 R	CEM II/B-S 32,5 R	CEM III/A 42,5 N	CEM III/A (Labor)
BLAINE* [cm²/g]	3480	3860	3960	4540	4640
Wasseranspruch [%]	25,5	26,5	*25,5*	28,8	29,0
Druckfestig. 2d [MPa]	26,2	24,0	*21,0*	15,4	14,8
Druckfestig. 28d [MPa]	55,9	54,8	50,0	58,1	57,9
Na_2O-Äquivalent	0,53	0,60	0,61	0,64	n.b.
Hüttensandgehalt	0	14	28	41	50

*Spezifische Oberfläche

2.3 Rezepturen

Für die Untersuchungen wurden ein Oberbeton (Waschbeton), ein Splittunterbeton (Granodiorit) sowie für ausgewählte Untersuchungen auch ein Kiesunterbeton verwendet. Abgesehen vom Sand im Splittunterbeton wurden alkalireaktive Gesteinskörnungen für den Unterbeton verwendet. Tabelle 2 zeigt die wesentlichen Eckpunkte der Rezepturen. Für die AKR-Versuche wurde zusätzlich ein Splittunterbeton mit einer alkalireaktiven Grauwacke verwendet.

Tabelle 2: Eckdaten der Betonrezepturen (ohne Flugasche)

Referenz-rezeptur	Gesteinskörnung	Zementgehalt [kg/m³]	w/z-Wert [-]	Zielluft-gehalt [%]
Ober-beton	Sand 0/2 (Werk 1) und Diabas 2/5, 5/8 (Werk 2)	420	0,42	5,5-6,5
Splitt-unterbeton	Sand 0/2 (Werk 1) und Granodiorit 2/8, 8/16, 16/22 (Werk3)	340	0,42	4,0-5,0
Kies-unterbeton	Sand 0/2 und Kies 2/8, 8/16 und 16/32 (Werk 4)	340	0,42	4,0-5,0
Splitt-unterbeton	Sand 0/2 (Werk 1) und Grauwacke 2/5, 5/8, 8/16, 16/22 (Werk 5)	340	0,42	4,0-5,0

Bei Verwendung von Flugasche wurde diese mit einem k-Wert von 0,4 auf den w/z-Wert angerechnet. Der Zementgehalt wurde entsprechend reduziert und der Wassergehalt konstant gehalten. Bei den flugaschehaltigen Rezepturen musste die Luftporenbildnerdosierung deutlich erhöht werden, um den notwendigen Luftgehalt im Frischbeton zu realisieren. Tabelle 3 gibt einen Überblick über die Bindemittelvarianten.

Tabelle 3: Bindemittelvarianten

Zement	CEM I 42,5N			CEM II/A-S 42,5 R			CEM II/B-S 32,5 R		CEM III/A 42,5 N		CEM III/A (Labor)
Flugaschgehalt [%]	0	15	30	0	15	30	0	30	0	15	0
Oberbeton	X	X	X	X	X	X					
Unterbetone	X		X				X	X	X	X	X

3 Ergebnisse

3.1 AKR

Das AKR- Schädigungspotential der Gesteinskörnungen für die Unterbetone wurde mittels Mörtelschnelltest (Alternativverfahren gemäß Alkali-Richtilinie des DAfStB [3]) grob eingeschätzt. Die mit dem Mörtelschnelltest geprüften Gesteinskörnungen werden auf Grundlage der gemessenen Dehnung an den Mörtelprismen nach Lagerung bei 70 °C über Wasser bis zum 28. Tag bewertet. Bei einer Dehnung von größer 1,5 mm/m nach 28 Tagen ist die Gesteinskörnung als potentiell alkalireaktiv einzustufen. Mit weiter steigendem Mörtelschnelltest-Dehnungswert ist mit einer steigenden Alkalireaktivität der Gesteinskörnung zu rechnen. Gesteinskörnungen mit Dehnungswerten im Mörtelschnelltest von größer 2,0 mm/m werden als alkalireaktiv eingestuft. Die aufgeführten Grenzwerte gelten ausschließlich für grobe Gesteinskörnungen.

Die Dehnungen des Mörtelschnelltests (Abb. 1) für den Granodiorit aus Werk 3 liegen im unkritischen Bereich. Aufgrund von Erfahrungswerten war jedoch im Beton von einer (leichten) Alkali-Kieselsäure-Reaktivität auszugehen. Die Dehnungswerte für die Kiese aus Werk 4 liegen deutlich über dem Kriterium von 1,5 mm/m, teilweise sogar über 2,0 mm/m. Daher wurde von einem kritischen AKR-Schädigungspotential der Kiese dieses Werkes ausgegangen.

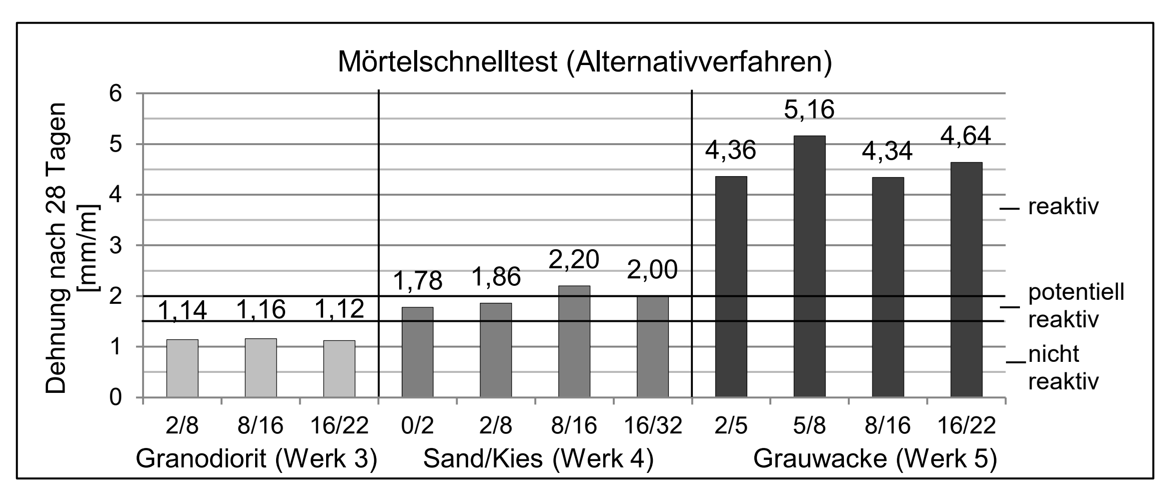


Abb. 1: Dehnungen im Mörtelschnelltest nach 28 Tagen (Alternativverfahren)

Die Dehnungswerte der Grauwacke aus Werk 5 liegen im Bereich des zwei- bis zweieinhalbfachen des Grenzkriteriums von 2,0 mm/m. Auf Basis des Mörtelschnelltests war von einem sehr hohen AKR-Schädigungspotential dieser Gesteinskörnung auszugehen.

Die Untersuchungen zum Minderungspotential hinsichtlich AKR erfolgten mit der am FIB entwickelten AKR-Performance-Prüfung (FIB-Klimawechsellagerung -KWL). Diese ermöglicht die zeitraffende Simulation wechselnder Klimabedingungen unter Einbindung von angreifenden Medien. Eine detaillierte Beschreibung des Verfahrens findet sich z.B. in [4]. In den folgenden zwei Abbildungen werden die Ergebnisse der KWL (Dehnungswerte) für den Kiesunterbeton sowie für den Splittunterbeton mit der reaktiven Grauwacke aufgeführt. Dargestellt sind die Werte bei äußerer Alkalizufuhr durch Einwirkung von NaCl-Lösung. Als Bindemittel wurden der CEM I, der CEM II/B-S, der CEM III/A sowie der CEM I + 30 % Flugasche eingesetzt. Der Splittunterbeton mit dem Granodiorit wies auch in der Rezeptur mit CEM I schon unkritische Dehnungen auf und wird daher hier nicht gezeigt.

<u>Kiesunterbeton</u>

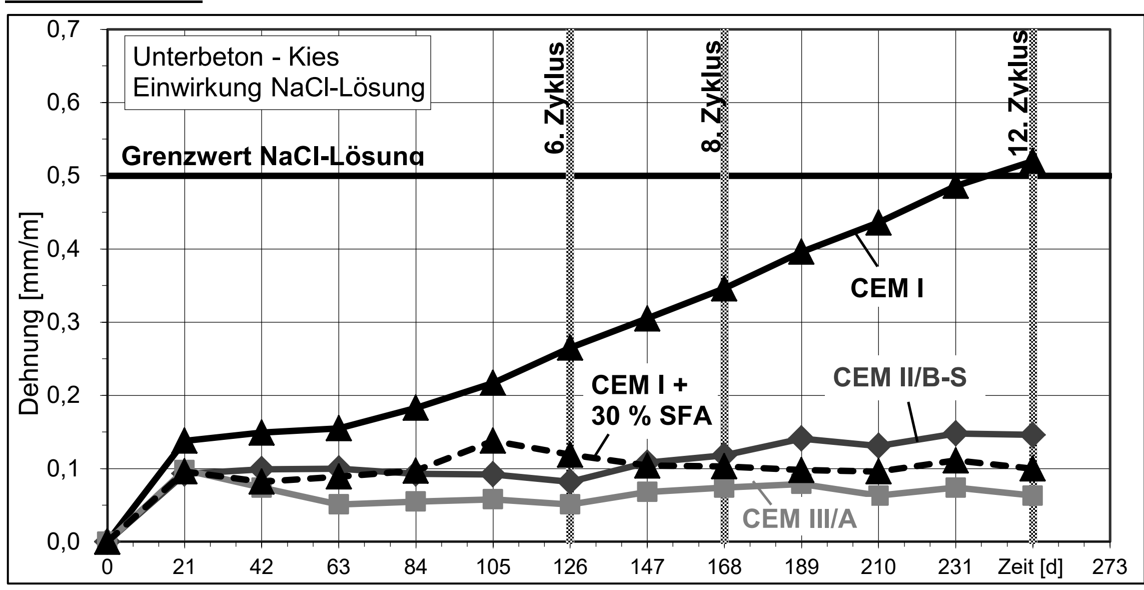


Abb. 2: Klimawechsellagerung Kiesunterbeton mit NaCl-Einwirkung

Bei der Rezeptur mit CEM I ohne Flugasche war ab dem 5. Zyklus eine stetige Dehnungszunahme zu verzeichnen, welche bis zum Ende der Prüfung nach 12 Zyklen nicht abflachte. Nach 12 Zyklen überschritt die Dehnung den Grenzwert für NaCl-Lösung von 0,5 mm/m. Die Rezeptur wurde auf Basis der KWL als kritisch hinsichtlich AKR eingestuft. Diese Beurteilung wurde durch Untersuchungen an Dünnschliffen bestätigt. Die Ergebnisse zeigen, dass aufgrund des niedrigen Alkaligehaltes des CEM I das Auftreten einer schädigenden AKR bei diesem Beton zeitlich verzögert, aufgrund der Alkalizufuhr von außen jedoch nicht verhindert werden kann.

Die Dehnungswerte der Rezepturen mit CEM II/B-S, CEM III/A sowie CEM I + 30 % Flugasche lagen über den kompletten Prüfzeitraum im unkritischen Bereich. Schon mit einem Hüttensandgehalt von ca. 30 % im CEM II/B-S konnte das Auftreten einer AKR beim Kiesunterbeton wirkungsvoll unterbunden werden, auch bei äußerer Alkalizufuhr.

Splittunterbeton mit alkalireaktiver Grauwacke

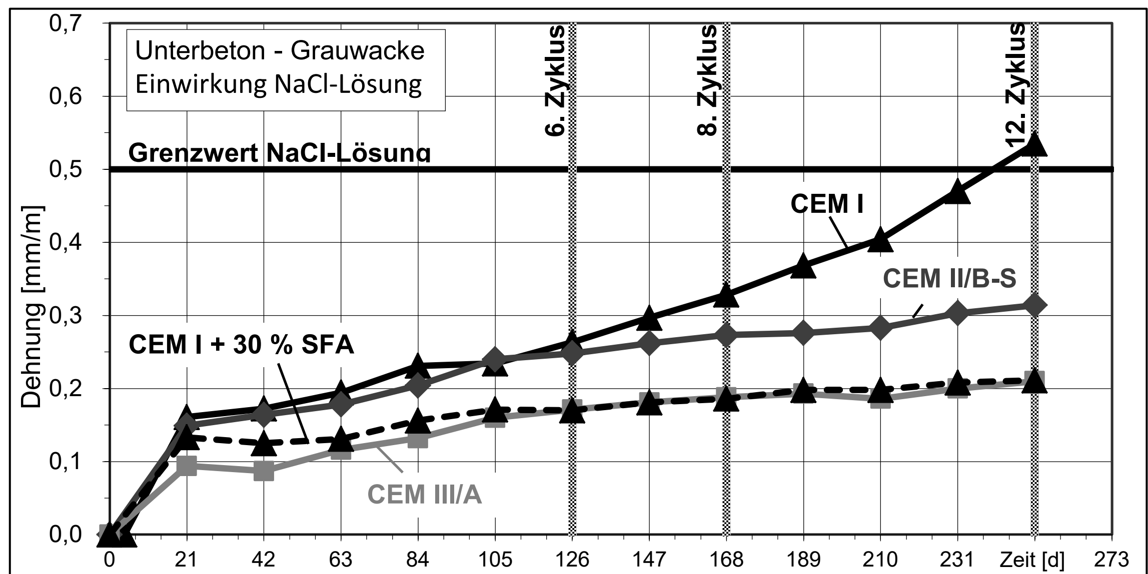


Abb. 3: Klimawechsellagerung Splittunterbeton (Grauwacke) mit NaCl-Einwirkung

Die Ergebnisse des Splittunterbetons mit der reaktiven Grauwacke zeigten die gleichen Tendenzen wie beim Kiesunterbeton. Auch hier konnte schon bei einem Hüttensandgehalt von 30% das Auftreten einer AKR unterbunden werden. Die hier beobachtete hohe Wirksamkeit hinsichtlich AKR-Vermeidung kann zwar nicht pauschal auf alle hüttensand- bzw. flugaschehaltigen Zemente übertragen werden, zeigt aber dennoch das hohe Potential entsprechender Bindemittel.

3.2 Ausbüsten und maßgebende Druckfestigkeit bei 20 °C

Die mechanische Erstbelastung des jungen Fahrbahndeckenbetons erfolgt bei der Waschbetonbauweise in der Regel beim Ausbürsten des Waschbetons. Der ungefähre Zeitpunkt dieser Erstbelastung wurde über die Bestimmung des spätmöglichsten Ausbürstzeitpunktes bei 20 °C Lagerung festgestellt. Dafür wurde eine Ausbürstvorrichtung gemäß [5] verwendet. Die folgenden zwei Abbildungen zeigen die Ergebnisse als erreichte mittlere Texturtiefe in Abhängigkeit vom Ausbürstzeitpunkt. Wurden 0,60 mm unterschritten, so wurde dies als Ende des Ausbürstzeitraumes definiert.

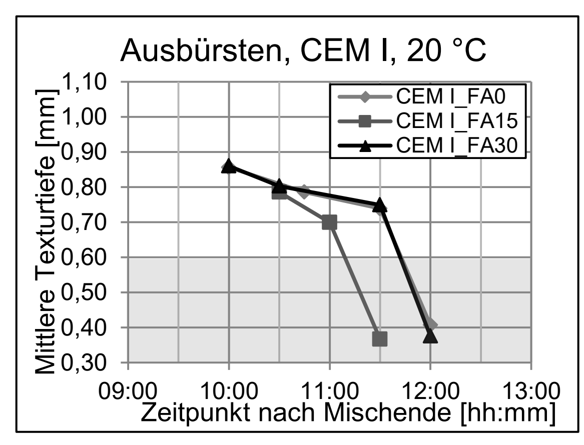


Abb. 4: Ausbürsten CEM I bei 20 °C

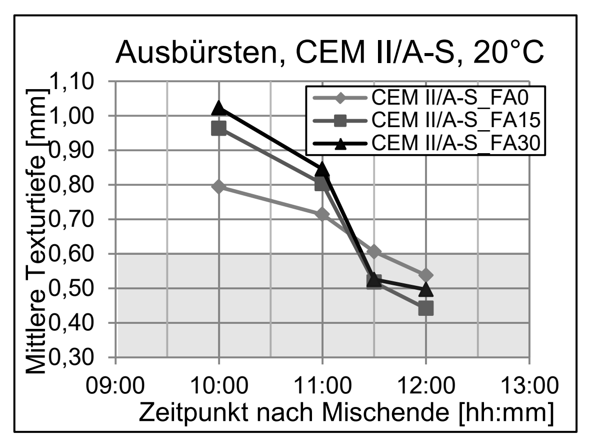


Abb. 5: Ausbürsten CEM II/A-S bei 20 °C

Bei allen Rezepturen lag das Ende des Ausbürstzeitraumes bei 11 bis 11,5 Stunden. Die Druckfestigkeit nach 12 Stunden bei 20 °C kann daher als Näherungswert für eine vergleichende Festigkeitsentwicklung herangezogen werden. Die ermittelte Spanne der Oberbetonfestigkeiten nach 12 h ist als grauer Querbalken dargestellt (Abb. 6, Abb. 7). Dem werden die Festigkeiten der Unterbetone (Säulen) gegenübergestellt.

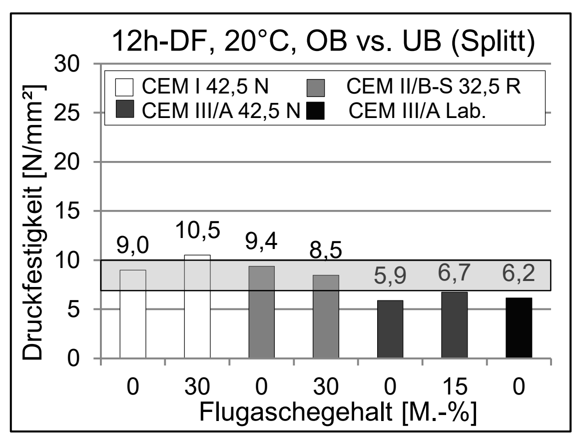


Abb. 6: Vergleich Druckfestigkeit Oberbeton zu Unterbeton (Splitt) nach 12h bei 20 °C

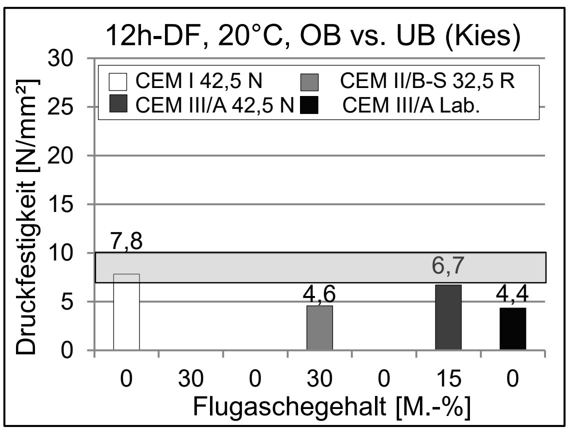


Abb. 7: Vergleich Druckfestigkeit Oberbeton zu Unterbeton (Kies) nach 12h bei 20 °C

Die 12 Stunden-Druckfestigkeit des **Splittunterbetons** mit CEM I und CEM II/B-S lag innerhalb bzw. knapp oberhalb des Festigkeitsbereiches des Oberbetons. Nach 12 h war schon eine deutliche Verlangsamung der Festigkeitsentwicklung der Splitt-Unterbetone mit den CEM III/A-Zementen festzustellen, wobei die Festigkeiten nur geringfügig unterhalb der Festigkeitsspanne des Oberbetons lagen. Beim **Kiesunterbeton** lag bei der Prüfung nach 12 Stunden nur die Druckfestigkeit des Referenzunterbetons (CEM I 42,5 N, ohne Flugasche) noch knapp im Festigkeitsbereich der Oberbetone. Die anderen Unterbetone lagen unterhalb der Festigkeiten der Oberbetone. Ursache war vermutlich die geringere Verzahnung der ungebrochenen Gesteinskörnung.

3.3 Frost-Tausalz-Widerstand

Der Frost-Tausalz-Widerstand der Betone wurde mit dem CDF-Verfahren gemäß DIN CEN/TS-12390-9 bestimmt. Die Prüfung erfolgte an den teflongeschalten Seitenflächen (Referenzfläche) von Betonwürfeln der Kantenlänge 150 mm. Ergänzend wurde ebenfalls der Frost-Tausalz-Widerstand der Waschbetonoberfläche ausgewählter Oberbetonrezepturen ermittelt.

Die Nachbehandlung des Waschbetons nach dem Ausbürsten erfolgte mit einem handelsüblichen Nachbehandlungsmittel. Die Proben lagerten bis zur Prüfung im Normklima 20°C / 65 % rel. Feuchte. Die folgenden zwei Abbildungen zeigen die Abwitterungen nach 28 Frost-Tau-Wechseln für den Oberbeton bei Prüfung an der Referenzfläche sowie an der Waschbetonoberfläche.

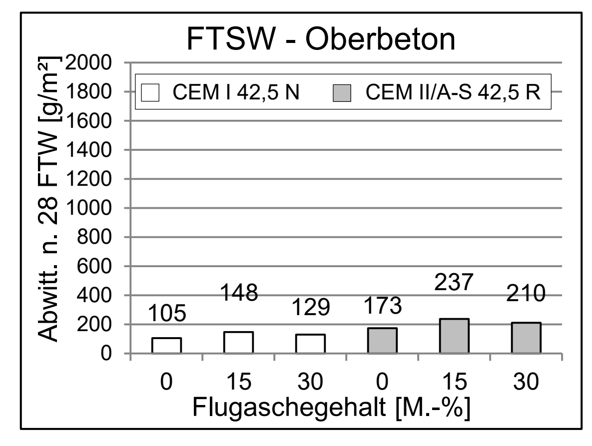


Abb. 8: Oberbeton - Abwitterung nach 28 Frost-Tau-Wechseln

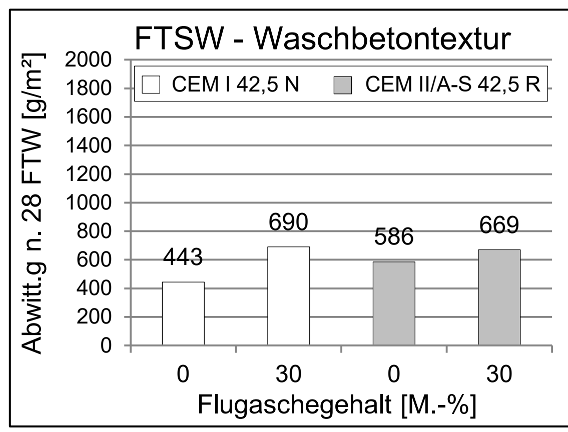


Abb. 9: Waschbetontextur – Abwitterung nach 28 Frost-Tau-Wechseln

Die Abwitterungen der Referenzflächen nach 28 Frost-Tauwechseln lagen in der Größenordnung von 100 bis 250 g/m². Die Betone wiesen damit einen hervorragenden Frost-Tausalz-Widerstand auf. An der Waschbetonoberfläche traten erheblich höhere Abwitterungen nach 28 Frost-Tauwechseln auf, verursacht durch die ungünstigere Nachbehandlung. Die Rezepturen mit 30 % Flugasche wiesen einen etwas verringerten Frost-Tausalz-Widerstand auf.

Die folgenden Abbildungen zeigen Ergebnisse der CDF-Prüfungen für die Unterbetone.

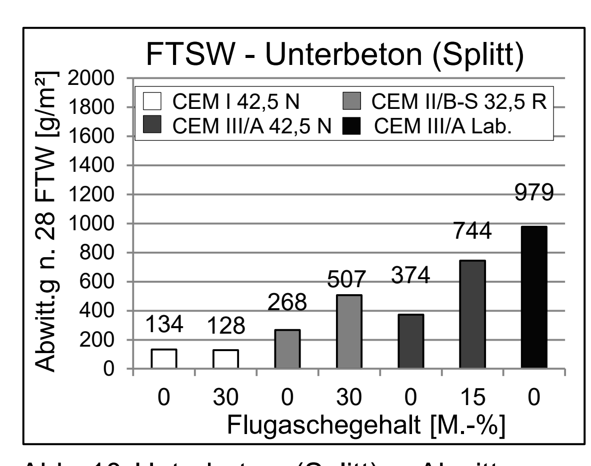


Abb. 10: Unterbeton (Splitt) - Abwitterung nach 28 Frost-Tau-Wechseln

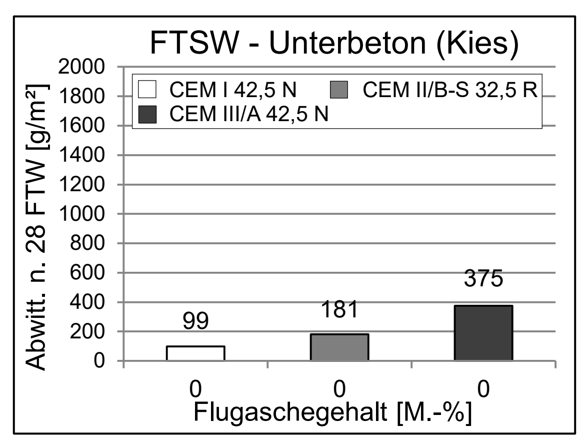


Abb. 11: Unterbeton (Kies) - Abwitterung nach 28 Frost-Tau-Wechseln

Der Frost-Tausalz-Widerstand des Splittunterbetons verringerte sich mit zunehmendem Hüttensandgehalt bis 40 % (CEM III/A) im Zement stetig. Bei der weiteren Erhöhung des Hüttensandanteils auf 50 % (CEM III/A Labor) verringerte sich der Widerstand nochmals deutlich. Dieses Verhalten steht im Einklang zu Erkenntnissen aus [5], wonach bei Betonen mit Hochofenzementen ab ca. 50 % der Frost-Tausalz-Widerstand dieser Betone signifikant reduziert wird.

Der teilweise Zementersatz durch Flugasche wirkte sich erst ab Hüttensandgehalten im Zement von 30 % negativ auf den Frost-Tausalz-Widerstand aus. Die Ergebnisse des Kiesunterbetons zeigten dieselben Tendenzen wie beim Splittunterbeton. Insgesamt lagen die Abwitterungen nach 28 Frost-Tau-Wechseln bei allen Proben deutlich unterhalb des empfohlenen Prüfkriteriums von 1.500 g/m². Alle Unterbetone wiesen somit einen ausreichenden Frost-Tausalz-Widerstand auf.

4 Zusammenfassung

Gemäß dem Regelwerk für Betonstraßen muss für zweischichtige Betonfahrbahndecken derselbe Zement in Ober- und Unterbeton verwendet werden. Weiterhin ist die Anrechnung von Flugasche auf den w/z-Wert nicht gestattet. Durch eine flexiblere Handhabung der Bindemittel könnten sich Vorteile für die Betonbauweise ergeben. So könnte z.B. der stärker durch Frost beanspruchte Oberbeton mit CEM I hergestellt werden, während Zemente mit höheren Hüttensandgehalten nur im Unterbeton angewendet werden. Im Unterbeton könnten dann Gesteinskörnungen eingesetzt werden, die in einer herkömmlichen CEM I-Rezeptur als AKR-kritisch eingestuft würden.

Anhand von AKR-Performance-Prüfungen konnte die hohe Wirksamkeit hüttensandhaltiger Zemente sowie auch von Flugasche auf die AKR-Verminderung aufgezeigt werden. Schon mit einem CEM II/B-S wurden AKR-kritische Rezepturen in den unkritischen Bereich verschoben. Der Frost-Tausalz-Widerstand der Betone wurde bei hohen Gehalten an Hüttensand bzw. Hüttensand + Flugasche verringert, bewegte sich aber in jedem Fall noch im günstigen Bereich. Um eine Beeinträchtigung der baupraktischen Umsetzbarkeit zu vermeiden, sollte sich die Festigkeitsentwicklung von Ober- und Unterbeton im jungen Alter nicht zu stark unterscheiden. Modellberechnungen zur Festlegung einer Mindestfestigkeit für die frühe Belastung sind derzeit noch in Bearbeitung.

5 Literatur

1. Giebson, C.; Seyfarth, K.; Stark, J. (2010): Effectiveness of ground granulated blast furnace slag in preventing deleterious ASR in concretes exposed to alkali-containing deicer solutions. in International RILEM Conference on Material Science (PRO 77).
2. Schmidt, K. (2009): Verwendung von Steinkohlenflugasche zur Vermeidung einer schädigenden Alkali-Kieselsäure Reaktion im Beton. Dissertation. TU München.
3. Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, DAfStB (Hrsg.): Vorbeugende Maßnahmen gegen schädigende Alkalireaktion im Beton: Alkali-Richtlinie. Berlin, 2007.
4. Stark, J.; et al. (2006): AKR-Prüfverfahren zur Beurteilung von Gesteinskörnungen und projektspezifischen Betonen. Beton, Jahrgang 56, Heft 12, S. 574-581.
5. Ludwig, H.-M.; Ehrhardt, D. (2013): Prüfung der Kombinationsmittel zur Herstellung von Waschbetonoberflächen. Forschung Straßenbau und Straßenverkehrstechnik, Nr. 1090.
6. Ludwig, H.-M. (1996): Zur Rolle von Phasenumwandlungen bei der Frost- und Frost-Tausalz-Belastung von Beton. Dissertation. Bauhaus-Universität Weimar.

6 Autoren

Dipl.-Ing. Matthias Müller,
Prof. Dr.-Ing. Horst-Michael Ludwig
Bauhaus-Universität Weimar,
F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde
Coudraystr. 11, D-99421 Weimar

M.Sc. Christoph Schulte-Schrepping,
Prof. Dr.-Ing. Rolf Breitenbücher
Ruhr-Universität Bochum
Lehrstuhl für Baustofftechnik
Universitätsstraße 150, D-44780 Bochum

Kontakt: matthias.mueller@uni-weimar.de

Sasnauskas, V., Augonis, A., Vaičiukynienė, D.

The possibilities of environmentally hazardous industrial waste using in concrete technology

1. Introduction

Disposal waste from solid metal technology is the global environmental problem and there are a lot of research works, trying to solve this problem. Cement as aggregate replacement material in concrete systems is one of the possible ways to use aggressive metal waste. Chapter [1] presents several ways where various waste materials and by products may be used. Recycling of waste may reduce the usage of natural resources and it can also serve towards the demand of environment. Various problems for application of recycled aggregate in concrete technology are also discussed [2]. N. D. Oikonomou [3] refers to the concrete as the recycling subject and to proposal of recycled concrete aggregates with reference to practice.

The main results of the research works, carried out to analyze physical, mechanical, and durability properties of concrete incorporating recycled aggregate are presented in [4]. The durability of the concretes, made with recycled aggregates is worse due to their intrinsic porosity. Considering the mechanical properties, the influence of the recycled aggregate is worse for the high w/c ratios.

The possibility of substituting natural fine aggregate with industrial by products, such as: aggressive waste sand and bottom ash, offers technical, economic and environmental advantages which are of great importance in the present context of construction sustainability. [5].

This research work is on aggressive waste material that occurred during the purification of the precious copper from the copper ore. The suitability of copper tailing in concrete technology as partial replacement of natural sand is investigated in [6]. It was observed that copper tailing concrete (up to 60% substitution) exhibited good strength and durability characteristics, and it may be recommended for all construction activities. The utilization of copper tailings in autoclaved aerated concrete was studied. The results of the research show that most minerals in the copper tailings participated in the hydration reaction during the procuring process and their chemical elements penetrated into the structure of platy tobermorite during the subsequent autoclaving process [7].

The chemistry of binding and the mechanisms of hazardous substances leaching, and heavy metal pollutants in cementitious systems are discussed in this research in the terms of their bulk and surface state. Recent tests on the surface bulk and morphological characterization of hazardous metal model and Portland cement systems will be presented together with the results, summarized in physical and chemical concepts [8].

A series of cation doped Portland cement samples containing Pb^{2+} and Cr^{3+} ions have been examined. A significant observation of the preferential surface location of Pb^{2+} supports a model for the Pb^{2+} induced retardation of cement setting by a surface blockage of the hydration process. [9].

The characterization of leaching effects on Portland cement doped with lead and zinc has been discussed. The data from XPS and SEM/EDS results show that the dopant metal ions are preferentially adsorbed on the surface of the cementitious materials. Leaching tests reveal that most of the Zn^{2+} ions and some of the Pb^{2+} ions are dissolved [10].

The waste containing amounts of arsenic, e.g., As_2O_3 (32 wt%) was treated using solidification/stabilization with cement, lime, and blast furnace slags in order to reduce the leachability of arsenic. The research showed that the increase of the amount of calcium in the S/S samples lowers the leachability of arsenic; the supplement of lime is more effective than the supplement of cement [11].

The study of the long term behavior of stabilized steel in foundry dust waste has been performed using a dynamic leaching test. Two stabilized/solidified forms were produced by solidifying the SFD (containing Pb, Cr, Cd, and Zn) using either cement or cement and anhydrite as binders. It was found that both solidification/stabilization processes are acceptable [12].

The effect of calcite on lead-rich solidified waste forms generated using Portland cement has been investigated. The presence of lead was observed to significantly retard the hydration of cement. The very insoluble gel products of the form C–Pb–S–H are formed by chemical incorporation of re-dissolved Pb species into silicate structures [13].

The aim of this research was to investigate the influence of industrial waste of environmentally hazardous metal on concrete technology.

2. Experimental program

2.1. Raw Materials

The commercial Portland cement CEM I 42.5 R (specific surface is 378 kg/m^2, initial setting time – 105 min, compression strength – 29.1 MPa (after 2 days) and 54.3 MPa (after 28 days)) of mineralogical composition C3S = 56.38%; C2S = 16.34%; C4AF = 10.72%; C3A = 8.6% was used in this study.

JSC “Vakarų Metalgama” provides cleaning of sheet and profiled metal by pellet flow in shipbuilding, ship repair and metal structures production. Metallic particles and dust waste (hereinafter referred to as metal preparation waste) are formed in this initial metal preparation production. Elemental composition of waste was performed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) method and provided in Table 1.

Table1. Elemental composition of metal preparation waste

Amount of chemical elements in waste, %													
Fe	Mn	Si	Zn	Ca	P	Gd	Al	Cr	Eu	Cu	Ni	Nb	Mo
97.74	1.26	0.33	0.02	0.10	0.16	0.11	0.03	0.07	0.07	0.05	0.03	0.03	0.01

Iron (Fe) and its compounds, including manganese (Mn) compounds (1.26 %) make the dominating percentage part of waste in metal preparation. The amount of all other heavy metals in waste composes is less (1%).

After X-ray diffraction analysis (Fig. 1) it was determined that iron (Fe) and iron oxides (FeO, Fe_2O_3, Fe_3O_4) predominate in the investigated waste. The research by optical microscope (Fig. 2 a) showed that metal waste particles have sharp-edged shape. Their mean diameter is 108.92 μm, and the specific surface is 100.2 cm^2/g (Fig.2 b).

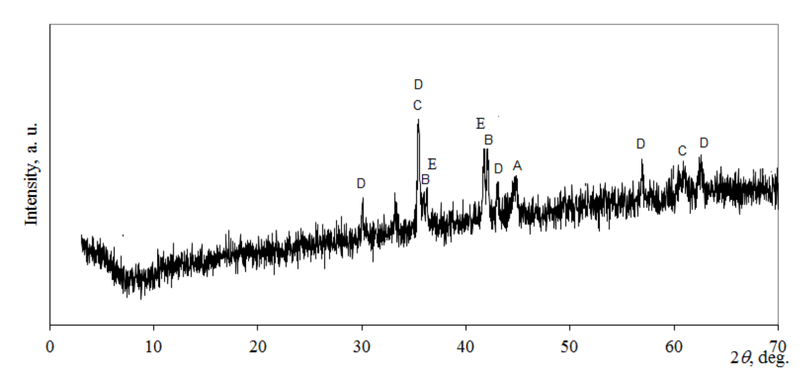


Fig.1 X-ray diffraction patterns of waste from metal preparation. Notes: A – iron Fe; B - iron oxide $Fe_{974}O$; C - hematite Fe_2O_3; D - magnetite Fe_3O_4

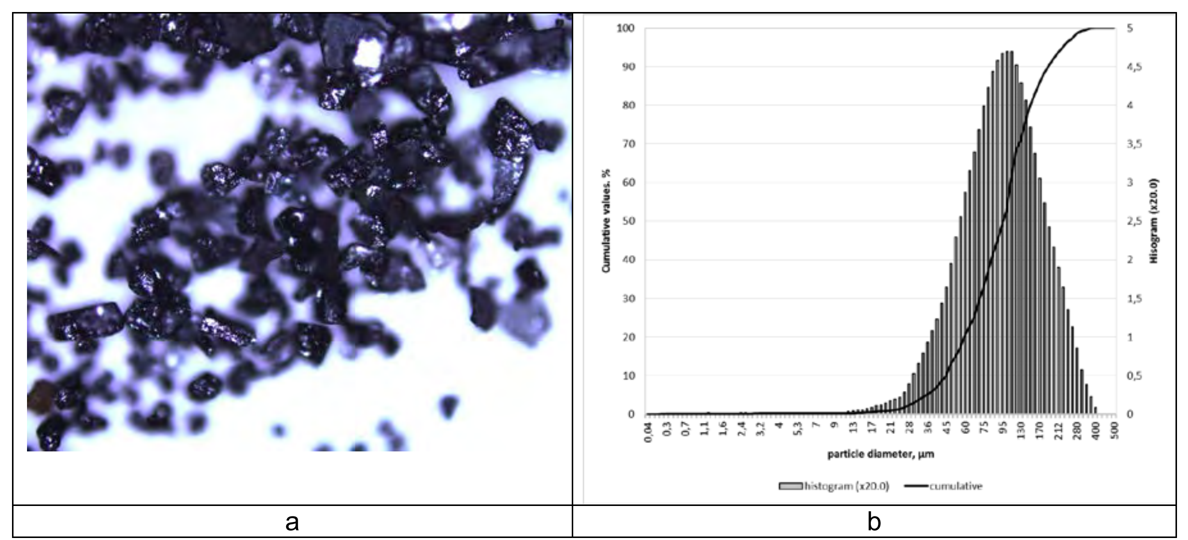


Fig.2 Photo of waste from metal preparation (made by microscope, 10-fold increased) (a) and particle size distribution (b)

After X-ray diffraction analysis (Fig. 1) it was determined that iron (Fe) and iron oxides (FeO, Fe_2O_3, Fe_3O_4) predominate in the investigated waste. The research by optical microscope (Fig. 2 a) showed that metal waste particles have sharp-edged shape. Their mean diameter is 108.92 μm, and the specific surface is 100.2 cm^2/g (Fig.2 b).

2.2. Experimental Process

The X-ray powder diffraction data was collected by a DRON-6 X-ray diffractometer with Bragg-Brentano geometry using Ni-filtered Cu $K\alpha$ radiation and graphite monochromator, operating with the voltage of 30 kV and emission current of 20 mA. The step-scan covered the angular range of 2°-70° in steps of 2 = 0.02°.

The particle size distribution of industrial waste was determined with a laser granuliometric „Cilas 1090LD“.

Simultaneous thermal analysis (STA) (differential scanning calorimetry and thermogravimetry) was carried out on a Netzsch STA 409 PC Luxx instrument with ceramic sample handlers and crucibles of Pt-Rh. At a heating rate of 10°C·min-1, the temperature ranged from 30°C to 1000°C under the ambient atmosphere.

The structure of waste samples from metal preparation was studied by optical microscope *Zeiss Axio Imager.Z2m*. The pictures were taken with 10-fold increase.

Metal waste elements' quantitative measurements were performed using X-ray fluorescence spectrometer *TIGER S 8.*

Concrete samples were prepared in *Automix 65-L0006A* 3-liter mortar mixer. Three 40×40×160 mm specimens were formed for each composition and they were compacted according to LST EN 196-1 standard. Their density, bending strength and compressive strength were determined after 28 days of curing.

The samples test procedure was performed according to EN 196-1:2005. An automated and computerized *ToniTechnik 2020* press was used to evaluate the compression strength of hardened cement paste.

The samples were soaked in 3% of sodium chloride (NaCl) solution for 2 cm in order to determine the influence of metal preparation waste for concrete resistance to frost. Later, the concrete samples were frozen and heated in the refrigerator, making the heating/cooling cycles; i.e., for 12 hours maintaining in the heating and the same number of hours at the freezing temperatures; the samples were removed from the solution after 7 days and the degree of their mass crumbling was set.

Wearing of concrete samples with metal preparation waste was carried out in accordance with standard LST EN 1338: 2003, Annex H "Determination of wear by Bohm test" ("FRITSCH GMBH" test equipment).

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

The influence of metal preparation waste on fine-grained concrete (aggregate: sand of 0/4 mm fraction) physical and mechanical properties was determined.

Table 2. Components of fine-grained concrete (mortar) of 1m^3 with metal preparation waste (volumetric 5, 15, 25% replacement of sand by waste)

Components	**Names of compositions and amount of materials, kg**			
	Reference	5	15	25
Cement CEM I 42,5R	450	450	450	450
Water	225	225	225	225
Sand fr. 0/4	1350	1283	1148	1013
Metal preparation waste	-	133	398	664

Concrete samples without any coarse aggregates were produced in order to determine the optimum amount of metal waste in the mortar that could be used for the production

of qualitative concrete. Large amount of aggressive metal waste have been inserted instead of aggregate in order to recover waste in the production of concrete, i.e., part of sand in the concrete was replaced by waste. The part of sand was replaced by the waste not according to weight but according to volume in order mortar volume output in all cases would be the same, as metal particles predominate in waste consists. All other fine-grained concrete component ratio remain the same, i.e., cement and water amount is the same. Thus four different compositions were prepared: one was the control sample without waste, and the 5%, 15%, and 25% of the sand were replaced by the waste in the others. All concrete components are calculated to 1m^3 and are given in Table 2.

Test results showed that higher amount of waste used for replacing the relevant volumetric content of sand significantly increases the concrete density compared to the control composition (from 2158 kg/m^3 to 2655 kg/m^3 or by 23%) (Fig. 3). The obtained sample density from added 25% of metal waste is significantly higher than that of normal coarse density of the concrete, which is usually in the range from 2250 kg/m^3 to 2400 kg/m^3. This can be explained by significantly greater density of iron than of the quartz.

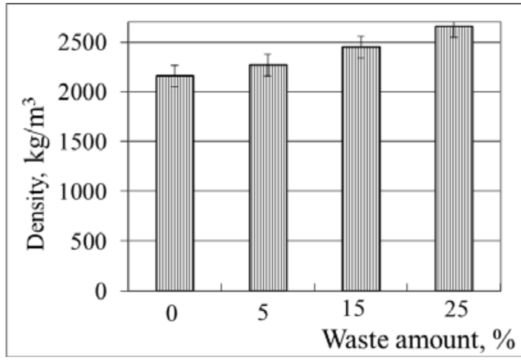
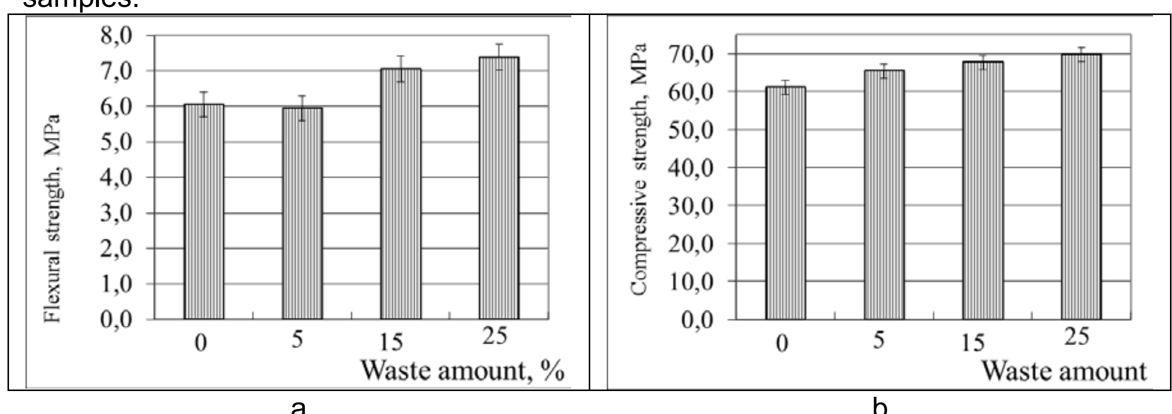


Fig.3. Density of concrete with waste after 28 days.

The concrete samples after 28 days of curing were bent in order to determine the bending strength. The results showed that the metal waste increases flexural strength of concrete specimens (about 22%), and especially with the larger amounts (Fig. 4 a). Therefore, it can be said that metal waste particles have good adhesion to concrete hydration products (calcium silicate hydrates) and Portlandite mineral $Ca(OH)_2$ matrix samples.



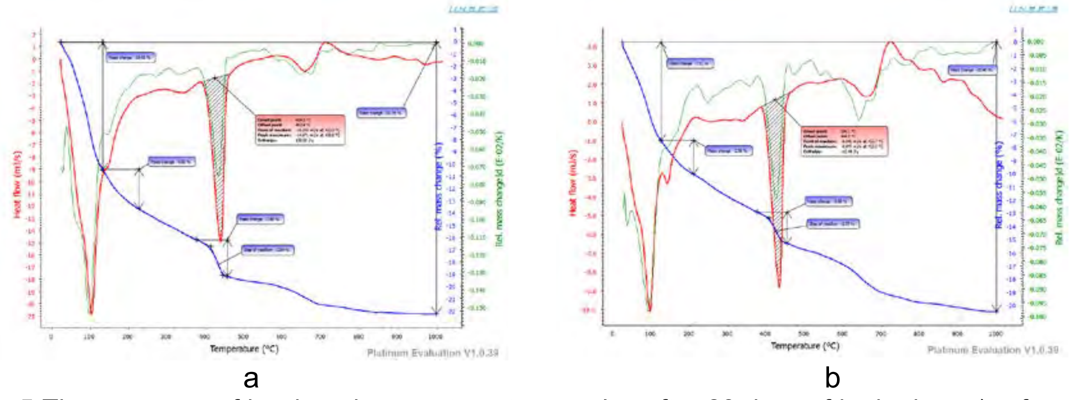
a b

Fig. 4 Influence of waste amount on flexural (a) and compressive (b) strength of fine-grained concrete after 28 days.

The use of investigated metal waste in concrete samples also increases the compressive strength (up to 16.5%), and especially with more waste (Fig. 4 b). Small (5%) amount of metal waste also increases the strength of concrete samples.

In order to determine the influence of industrial waste in cement systems the thermal analysis was carried out for the samples of pure hardened cement paste and of hardened cement paste with 25% industrial waste after 28 days of hydration (Fig. 5). On the DSC curves for cement pastes the three steps of endothermic DSC peaks are observed (Fig. 5). The endothermic peaks up to approximate 400°C are mainly due to the dehydration of a complex mixture of hydrated silicate- and aluminate-type compounds. Further endothermic peaks in the 423 – 433°C are attributed to dehydration of portlandite Ca(OH)2. The third endothermic peaks, close to 723 – 728 °C, are attributed to the decomposition of carbonated phases and calcite $CaCO_3$.

Endothermic effect at (101 -113) °C and at 149 °C temperatures is observed in DSC curves of investigated thermal images characterize calcium silicate hydrates dehydration. The occurred new endothermic effect at 149°C shows the increased total calcium silicate hydrates content in the samples with industrial waste which can be attributed to the higher basicity of calcium silicate gel for complete dehydratation when C2S forms. The DSC curve of the tested specimens shows an exothermic peak at 744 °C temperature, which is typical of the recrystallization of C–S–H(I) [14]. This exothermic peak is not observed in reference sample DTA curves.



a b

Fig.5 Thermograms of hardened cement paste samples after 28 days of hydration. a) reference sample; b) sample with 25 % of industrial waste.

The data obtained show the differences between mass losses typical of $Ca(OH)_2$ in the temperature range of 423 – 433 °C of samples: as the waste is used in the samples, the mass losses was lower 1.79% (7.35% of $Ca(OH)_2$) compared to samples without waste – 2.34% (9.62% of $Ca(OH)_2$). This decrease of portlandite quantity can be attributed in particular to pozzolanic reactions. The result is the formation of calcium silicate hydration (C–S–H) phases and aluminates (ferites).

The inspection of visual concrete samples with metal waste after 7 heating / cooling cycles showed that the concrete sample lesions were smaller than of the control sample. Thus, it can be said that the use of industrial metal waste in concrete samples have no significant negative impact on the concrete resistance to frost.

It was also determined that concrete samples with metal waste of all compositions are resistant to wear. The calculated volumetric wear of control concrete samples differed a little from the wear indicator of concrete sample with 25% of waste.

4. Conclusions

1. After the determination of physical and mechanical characteristics of concrete samples with metal waste it can be stated that aggressive for environment waste formed during metal preparation and cutting can be used for concrete technology.

2. The recovery of aggressive to environment metal waste, using them for concrete technology would allow dealing with relevant regional environmental problems, protecting the soil, ground water, and the waters of the port of dangerous heavy metals pollution.

References

[1] Ramachandran, V. S.: Waste and recycled materials in concrete technology.

[2] Behera, M., Bhattacharyya, S. K., Minocha, A. K., Deoliya, R., & Maiti, S.: Recycled aggregate from C&D waste & its use in concrete–A breakthrough towards sustainability in construction sector: A review. *Construction and building materials*, *68*, (2014) S. 501-516

[3] Oikonomou, N. D.: Recycled concrete aggregates. *Cement and concrete composites*, *27,* (2005) 2, S. 315-318

[4] Thomas, C., Setién, J., Polanco, J. A., Alaejos, P., & de Juan, M. S.: Durability of recycled aggregate concrete. *Construction and Building Materials*, *40*, (2013) S. 1054-1065

[5] Aggarwal, Y., & Siddique, R.: Microstructure and properties of concrete using bottom ash and waste foundry sand as partial replacement of fine aggregates. *Construction and Building Materials*, *54*, (2014) S. 210-223

[6] Thomas, B. S., Damare, A., & Gupta, R. C.: Strength and durability characteristics of copper tailing concrete. Construction and Building Materials, 48, (2013) S. 894-900

[7] Huang, X. Y., Ni, W., Cui, W. H., Wang, Z. J., & Zhu, L. P.: Preparation of autoclaved aerated concrete using copper tailings and blast furnace slag. *Construction and building materials*, *27,* (2012) 1, S. 1-5

[8] Cocke, D. L.: *The binding chemistry and leaching mechanisms of hazardous substances in cementitious solidification/stabilization systems*, Journal of Hazardous materials, 24, (1990) 2, S. 231-253

[9] Cocke, D. L., McWhinney, H. G., Dufner, D. C., Horrell, B., & Ortego, J. D.: *An XPS and EDS investigation of Portland cement doped with Pb^{2+} and Cr^{3+} cations*. Hazardous waste and hazardous materials, 6, (1989) 3, S. 251-267

[10] Cocke, D. L., Mollah, M. Y. A., Parga, J. R., Hess, T. R., & Ortego, J. D.: *An XPS and SEM/EDS characterization of leaching effects on lead-and zinc-doped portland cement*. Journal of hazardous materials, 30, (1992) 1, S. 83-95

[11] Dutré, V., & Vandecasteele, C.: *An evaluation of the solidification/stabilisation of industrial arsenic containing waste using extraction and semi-dynamic leach tests.* Waste Management, 16, (1996) 7, S. 625-631

[12] Andrés, A., Ortiz, I., Viguri, J. R., & Irabien, A.: *Long-term behaviour of toxic metals in stabilized steel foundry dusts.* Journal of Hazardous Materials, 40, (1995) 1, S. 31-42

[13] Yousuf, M., Mollah, A., Vempati, R. K., Lin, T. C., & Cocke, D. L.: *The interfacial chemistry of solidification/stabilization of metals in cement and pozzolanic material systems.* Waste Management, 15, (1995) 2, S. 137-148

[14] Taylor HFW (1997) Cement Chemistry, Second edition. Oxford

Autors:
Dr.-Ing. Vytautas Sasnauskas vytautas.sasnauskas@ktu.lt
Kaunas University of Technology
Studentų g. 48, 51367 Kaunas

Dr.-Ing. Algirdas Augonis algirdas.augonis@ktu.lt
Kaunas University of Technology
Studentų g. 48, 51367 Kaunas

Dr.-Ing. Danutė Vaičiukynienė danute.palubinskaite@ktu.lt
Kaunas University of Technology
Studentų g. 48, 51367 Kaunas

SAFARYAN A.M., MAZMANYAN S.V., PAPYAN G.B. , ISRAYELYAN V.R., YERANOSYAN A.H., GHARIBYAN H.R.

APPLICATION OF MODIFIED PF IN CONCRET

Abstract

It is proved that the polypropylene fiber has a positive effect on physical and mechanical properties of concrete. Developed a formula by which to calculate the amount of polypropylene fibers which can prigaditsya to produce concrete of a physical and mechanical properties of concrete.

Introduction

Construction is one of the most material and energy-intensive branches of production activities worldwide. The most available and widely used material in construction is concrete, and it is the concrete, with the necessary qualities in molding plastic designs can serve as a basis for developing effective varieties of composite materials suitable for the construction practice.

Concrete possesses properties that characterize it as a brittle solid in reactive alkaline medium, occurs during the hydration of cement binders. Concrete is heterogeneous material with anisotropic structure of the building.The ultimate tensile strain of concrete is significantly below the ultimate compressive resistance. When designing structures the empirical formula is usually used relating the bending strength of concrete (R_{bs} , MPa) with the concrete compressive strength (R_{cs} MPa) . Power dependence reflects the decline in the ratio R_{iso} / R_{szh} increasing Rszh that is peculiar to cement concrete [1].

These concrete qualities predetermined necessity to solve the special scientific and applied problems pertaining to the identification of optimal conditions combining of the cement matrix with the reinforcing fibers,the technical characteristics of which (strength, modulus of elasticity,the ultimate tensile strain, the resistance to alkaline environment) should have theoretical validity.

The determining factor in the creation of composites is the interaction and interference components in the elementary volume of the composite ("fiber - matrix") .

The higher the desired properties of the composite construction purposes, the more complex set of requirements should be maintained in the design and rationale for reinforcing components , without which it is impossible to get a qualitative product. These components must have the required characteristics and the resulting ratio between the mechanical and physical properties of the reinforcing fibers and the matrix :

- ✓ tensile modulus and shear at the fiber must be greater than of the binder: $E_f > E_b$, $G_f > G_b$;
- ✓ the strength of the fibers must be more than of the binder: $R_f > R_b$;
- ✓ high adhesion between the fiber and the matrix, characterized by the shear strength at the interface between "fiber - matrix" provides the anchorage fibers in the binder that allows better transfer efforts on fiber destruction, interaction with the matrix fibers should provide high shear strength - for the implementation of the mechanical properties of the fibers in reinforced material;

- ✓ chemical characteristics of the fibers or membranes (resistant in aggressive an alkaline medium) shall be high, which prevents the destruction of chemical fibers and provides a comprehensive effects on matrix to be reinforced raising the whole period of use granted the concrete product.

In this paper, we tried to use in the production of the foam concrete wastes of Artik tuffs and wastes of polypropylene (PF).

The results of the study and discussion

In Fig. 1 and Fig. 2 shows the photomicrograph of Artik tuffs and photo of polypropylene fibers.



Fig. 1. Micrograph Artik tuffs fields



Fig.2 Polypropylene waste (PF)

1.The use of PF in cement stone

The results of the study are given in table 1

Table 1.The results of the PF in cement stone

SAMPLE	Balance on the grid 008, %	Specific surface, sm^2/g	Normal density, %	W/C	Timeline prehension, minute		Tensile strength,MPa					
							Bending			Compression		
					Beginning	Finish	2 days	7 days	28 days	2 days	7 days	28 Days
Cement	9.1	3625	31.27	0.37	120	225	4.30	5.21	5,.73	31.5	44.7	57.8
Cement + PF	9.5	4226	31.25	0.32	135	227	4.30	5.27	6.31	31.6	44.9	63.6

The data in Table 1 shows that the introduction of the PF in the physical and mechanical properties of cement beginto increase, PF over that cement is not used. That is, tensile strength (bending and compression) compared with the usual tsemtom increased by 10% s and the water-cement reduced.The increase of the frost resistance and sulfat.

2.Methods for introducing a PF in concrete mixing line and methods

For the introduction of fiber in the concrete does not need any additional action to it, so there is no need to pre-mix with water, without the need for fluffs into individual fibers.

The fiber is well distributed, as in ready-made concrete mixture, and stirring the dry ingredients (sand, gravel, cement and water).

Polypropylene fiber (PF) can be mixed, as in any type of mixers (thegravitational effect), so with manual stirring.

Whereas the polypropylene fiberglass is widely distributed in the mixture, the production of concrete or mortar containing fiber is no problem. Clumping in the mixture does not occur.

The fiber can be added to concrete mixture transported mixer (auto mixer). For conducting fibers in the mixture just enough to cast into a blender required number of PF in paper packaging, which does not require an autopsy. Time of mixing ready-mixed concrete after adding fiber increased for 3-5 minutes. The results of the study are given in the table 2.

PF provides three-dimensional volume of the mixture and reinforcement products, what can not boast any liquid chemical additive with.The fiber is designed not only to prevent the formation of cracks at an early stage of maturity of the concrete. PF action aimed at improving the performance of almost all prepared for the molding of the mixture and products such as:

- Separation of the mixture (the mixture becomes more homogeneous due to the uniform distribution throughout the volume of sand and gravel aggregates, after forming completely excluded the allocation of laitance on the surface);
- Flexibility (due to its homogeneous structure and connection structure of a mixture of fiber-mold increases the workability of the mixture) .

Table 2. Results of PF in concrete products

SAMPLE	Normal density, %	W/C	Tensile strength,MPa					
			Bending			Compression		
			2 days	7 days	28 days	2 days	7 days	28 days
CONCRETE	31.27	0.37	4.30	5.21	5,.73	21.4	34.6	47.8
CONCRETE +PF	31.25	0.32	4.30	5.27	6.31	20.4	34.6	52.6



Fig. 3. Heavy concrete block sample

In the application of fiber products are eliminated:

- ✓ Shrinkage (due to the uniform distribution of single fibers throughout the concrete volume shrinkage stresses formation excluded);
- ✓ Maintenance and repair work, namely, repair of cracks;
- ✓ The number of deffects at work - 0%.

It also increases:

- ✓ Business performance to 50% (due to accelerated curing mixture, and accordingly
  Traffic forms);
- ✓ Increases the strength of Shipping;
- ✓ The increase of branding strength of one mark;
- ✓ The increase of impact strength up to 500%;
- ✓ The increase of the strength of concrete in compression by 25%;
- ✓ The increase of the strength of concrete in tension during bending by 35%;
- ✓ Frost;
- ✓ Abrasion resistance and durability.



Fig. 4. Concrete plaster sample

3.PF in screeds and industrial floors

In applying the fiber is completely eliminated:

- ✓ Shrinkage (due to the uniform distribution of single fibers throughout the concrete volume
  excluded the formation of shrinkage tension);
- ✓ Stratification of the mixture during the formation, especially transportation (the mixture becomes homogeneous by a uniform distribution throughout the volume of aggregates of sand and gravel.

It also increases:

- ✓ Performance of manufacturing floor (due to accelerated solidification of the mixture to 50% by
  4 hours after installation you can do toppings, as well as after the polymer coating on the concrete floor is completely eliminated the rebound effect or flaking coating, swelling);
- ✓ The increase of branding strength of the mark;
- ✓ The increase of the impact resistence up to 500% (the fall of a heavy object on the concrete floor causes no crack formation and there is no need to have repair work on cracked clamped);
- ✓ The increase of the durability of concrete in compression by 25%;
- ✓ The increase of the strength of concrete in tension during bending by 35% (concrete floor becomes more deformability, plastic, this is especially important when in the building of a process shrinkage);
- ✓ Resistance to abrasion, dusting and durability;
- ✓ Absence of corrosion (rust spots eliminates exudation and corrosion in the "mass");

- ✓ Does not make the screening effect: the absence of interference to the radio, TV reception, telephone communication;
- ✓ Ideal in combination with conducting communications (electrical insulators), plastic and metal pipes;
- ✓ High inertia: indispensable in aggressive environments.

To determine the right amount of fiber to add it to the concrete must be:

1. Determine the volume of concrete for filling the floor, which is defined as:

$$V\,(m^3) = H \cdot L \cdot W,$$

Where:
V – required volume of concrete , which is determined from:
H - thickness of the screed, in meters;
L - the length of the room in meters;
W - width of the room in meters, too.

2. Determine the amount of PF to add to concrete:

$$Q = V / \mu,$$

Where:
Q - quantity of fiber to be added to concrete;
V - volume of concrete;
μ - PF weight required for the introduction of 1 m^3 of concrete.

4.PF in aerated concrete

Fiber foam concrete – type of the foam (light cellular concrete) with air microbubbles, is very thin shell cement dispersed with the addition of fiberglass.

Fiber foam concrete nowdays considers one of the most affordable and universal building material. It is used to block and monolithic construction of cottage-type buildings from foundation to roof, construction of tall buildings as fencing and internal elements of high-rise frame-monolithic buildings. He has a good sound insulation and is used as a finishing leveling screed floors, soundproof residential and office partitions. For fire protection of steel and concrete supporting structures of tall buildings, for interior design specialist.premises for military purposes as an anti bounce layer from bullets.

It is important optimally to distribute the cement in the sand. The mixture is closed with water in an amount corresponding to the selected recipe. Stirring is continued until a homogeneous plastic mass is formed. Then added to the PF in the amount of 600gr per 1 m^3 of the mixture. However, the dosage may be increased as well as reduced, depending on the specific problem .. Production of foam with a fiber does not give any difficulties, additional load on the equipment there. Introduction to the

mixer PF requires no additional equipment, as the packaged product does not require extra fuzz, because fiber in the mixture is dispersed completely.
The presence of fibers in the material provides the directional solidification of the solution, increased strength and dimensional stability. When mixing the cement-sand mixture the fiber fluff is evenly distributed throughout the volume and produces a dimentional reinfor cement foam throughout. As a result,optimization of the foam, which prevents the formation and development of its internal defects. 600gr PF contains about 300 million fibers that do not allow foam to crack. With the destruction of foam under load,the separation of the fragments is observed; they are interconnected fibers.

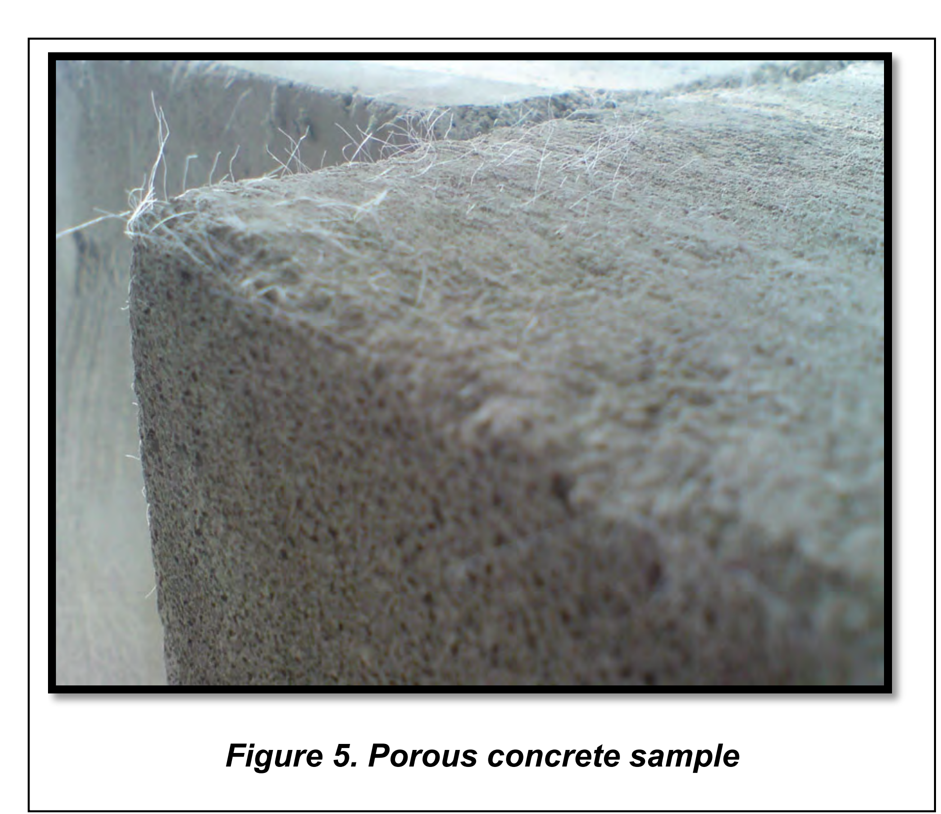


Figure 5. Porous concrete sample

Particular importance should be given to the quality of mixing of the components! Only the even distribution of cement in the sand will give the optimum quality of fiber foam!
Then, using the foam generator the certain portion of the foam (according to the required density foam) is fed through a hose into the mixer, where during 120 – 180 seconds before it is mixed with the repared cement-sand mixture. Defined that controlling the density, one can easily obtain the necessary strength of foam concrete in compression.
The porous concrete, like any other, it's connectivity with cement to create a temperature and humidity conditions. On the one hand it maintains the cement hydration process of solidification, on the other hand, reduces the temperature exothermally preventing the formation of cracks in concrete.
For this purpose, it is immediately recommended to cover concrete surface with plastic wrap after the installation of the mixture.

In the natural hardening in normal conditions (t = 22 ° C) aerated concrete after 7 days of branding is gaining strength of 55-70%.

Selling strength precast elements – 70-80% of project grade. Installation can be started after 2….3 weeks of exposure to the elements of air, from the date of manufacture.

The pore structure plays a fundamental role in the prediction of the resistance and durability of concrete. Its characteristics are responsible for the process of destruction of concrete structures, its impermeability . In theory, the calculation of concrete durability, along with other factors, the interrelation of the differential pore structure and the stress intensity factors determine the service life of the structure. Nevertheless, practical definition of these characteristics carried out on the basis of experimental or semi-empirical equations. It is known that the most numerous and responsible for the properties of the concrete part of pores are capillaries. They are permeable to water, the cause of its penetration into concrete structures, contribute to the accumulation and development of cracks.

In this regard, the scientific and practical interest are technologies that use high-performance techniques, in particular the use of synthetic fibers dispersed fillers, carriers on the surface of the fiber unsaturated hydroxylated cover, is a source of free (excess) energy.

Frost resistance of cement stone and concrete, the most important property, to a large extent determines the durability of hydraulic engineering, road constructions. Recognizing the effect of increasing the frost resistance of concrete due to air entrainment, you should pay attention to the fact that the road surface high content of emulsified air increases the abrasion of concrete. Moreover, entrapped air weakens the section in constructions of concrete and reduces its durability.

It is known that the frost resistance of concrete properties depend on the density of the cement stone , i.e. the differential porosity and phase composition of the cement stone. In the development of concrete technology played a decisive role formed in numerous studies and proven scientific basis modifying concrete additives, modifiers cement systems. The data analysis shows that to increase the frost resistance of concrete is not necessarily recommended to use scientific literature and regulatory documents only air-entraining supplements.

The given marks of frost resistence may be provided by other methods. Based on this assumption there is another important achievement of the science of the concrete, which can be formulated as the development of scientific bases of the primary protection of concrete and reinforced concrete from corrosion and increase its hardiness . Density phase contacts and, consequently, the structure , according to Taylor , is largely dependent on the conditions of formation of crystalline hydrates in cement hydration main mineral . Predominance in the structure of cement stone more dispersed and stable hydro is a factor in increasing the strength and density of crystal phase structure and defines the relationship with other frost phase and pore structure parameters of cement stone . And naturally the aspiration of the specialists of concrete achieve the conditions during which the capillary pores are filled with hydrated neoplasms.

Systematic research on the intersection of basic science allowed to formulate the basic requirements for the future of dispersion-type reinforcing fibers with singularities hardening chemical intensifiers for complex effects on the properties of cement composites. Based on these prerequisites proposed modification method of cement systems polyfunctional coaxial fiber having a synergistic effect: regulation of hardening cement clinker and providing reinforcement of the cement matrix.
While using fiber modifying a significant role in the processes of structure formation plays energetic state of their surface that defines the contact zone in the " binder - fiber ." In order to enhance the adhesion of the fibers and binder and improve their structure- various methods of modification of the fiber surface are developed, the principal of which are composite and chemical modification by the introduction into the melt shell active constituents .
The modified surface of the fiber cladding defines functional effect for directional solidification of cement stone . Graft active organic compounds comprise one or more polar groups like hydro- gisulfo , amino and carboxyl groups (-OH, -COOH, -NH_2, -SiOH, etc.) capable of reacting with minerals and cement hydration products thereof , in accordance with the theory of the interaction of adsorption active centers of Lewis and Bronsted (in Figure 6 is a photomicrograph of the fiber modified functional GROUP -OH, -COOH, NH2, SiOH or ultrafine fillers SiO_2, $CaCO_3$).

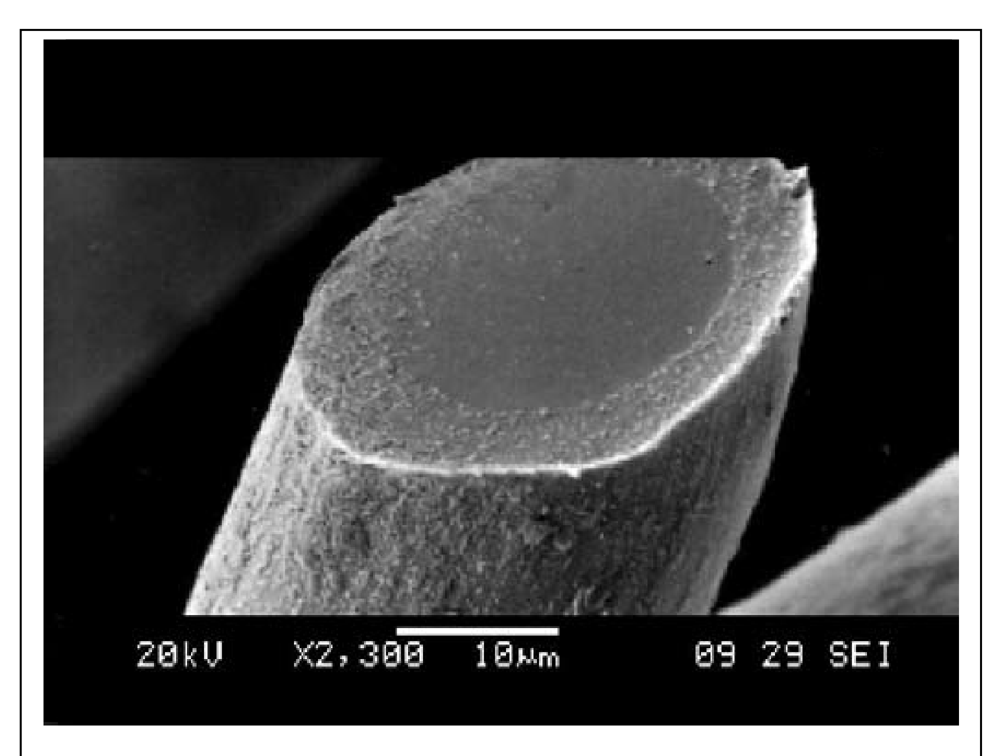


Fig.6. Micrograph of fiber modified functional GROUP -OH, -COOH, NH_2, SiOH or ultrafine fillers SiO_2, $CaCO_3$

Located on the fiber surface in state initiative, functional end groups and inorganic modifiers targeting a hydration process, forming crystalline hydrates crystallized splices along a stretch fiber, phase composition, which differ from the bulk of the matrix.
Found that the fibers catalyze the reaction of formation of calcium hydro group CSH. These systems form the backbone interphase formed dense contact zones and the entire matrix of the concrete. Increased concentration of crystalline hydrates near the interface "fiber - cement stone" provides strong coupling fiber cement systems, hardening of the cement matrix.
Integrated strength of cement composite fibers in the presence of various factors that determine where a significant importance as the amount of interaction between the matrix and the fiber surface and the magnitude of the cohesion of interphase layer neoplasms. At sufficiently high concentration , and the specific surface of the fibers , as well as corresponding thickness and mineralogical composition of the layer assumes the role of the third phase component is dependent from its stress- strain characteristics . Theory of interphase phenomena in this system can be considered as a set of three main parts: the adsorption of hydration products on the fiber surface , adhesion to these surfaces neoplasms ; mineralogical composition and properties of polymerized interfacial layer at the " cement matrix - fiber ".

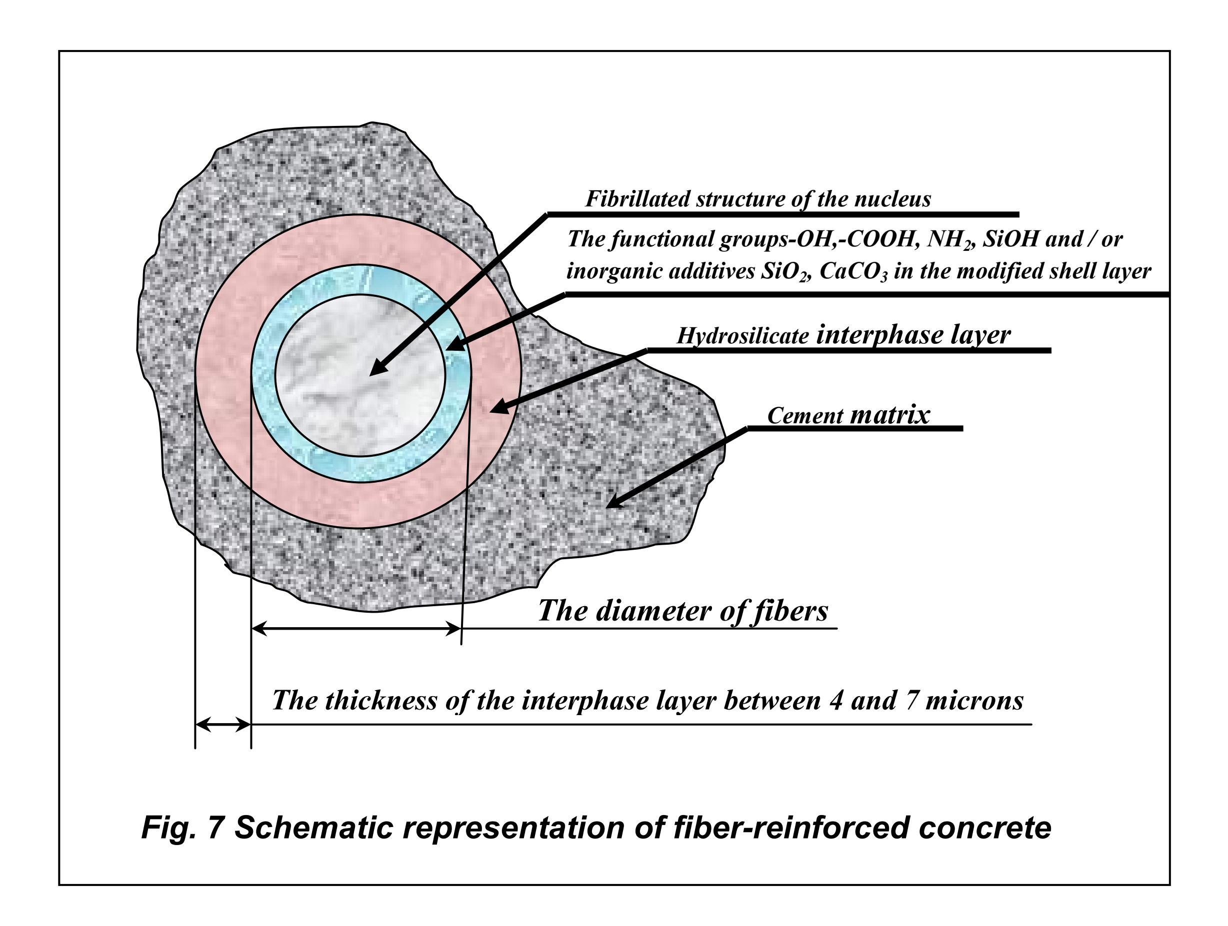


Fig. 7 Schematic representation of fiber-reinforced concrete

As the fibers are considered the carriers of the active centers they have a long structure and distributed uniformly in the volume of concrete, and provide optimal dosage tiered layout structure triggering mechanism of selfreinforcement. Technology modifying cement matrix reinforcing fibers is concentrated so that in the end of the concrete due to hydration of cement it turned and prevailed fibrous hydrosilicate bunch of more perfect structure . This phenomenon has a direct impact on the strength of cement stone ,on which depend essentially such concrete characteristics as strength, modulus of elasticity , increased gel , reduction of capillary pores . The study of this process and its management is an important element in shaping the properties of cement composite material.

CONCLUSIONS

1. When conducting the PF increases
   - ✓ Physical and mechanical properties of cement stone, iron-concrete construction, clamps, industrial fields and Fibro foam;
   - ✓ Reduced water demand of the mixture;
   - ✓ Increased sulfate and frost resistance;
   - ✓ Reduce the amount of cement, which is introduced into the mixture;
   - ✓ Widely distributed in the mixture, the production of concrete or mortar containing fiber, no problem. Clumping in the mixture does not occur;
   - ✓ Fiber can be added to concrete mix transported mixer.
2. Also identified as features of structure formation during solidification in the presence of binding fibers:
   - ✓ The increasing role of primary coagulation structure on which the consistent and robust final stone structur is developed.
   - ✓ Reduced shrinkage strain and stress.
3. Practical use of research and development of modifying fibers at dozens of shows a large scientific and practical value of work:
   - ✓ Concrete mix made using fibers, and evaluate fiber actions to change the properties of frost resistance. Concrete mixes were made with the mobility of P2 to P4. Tests conducted in laboratory and production environments without air-entraining additives. However, the performance characteristics of concrete with fiber on crack resistance, cold resistance and water resistance exceeded the specified project.
4. Dignity builder function reinforcement fibers with cement stone is presented in its integrated applications related to the creation of building composites with high performance:
   - ✓ hardening of concrete is achieved redistribution differential porosity of the cement stone towards smaller gel pores, which results in the formation of cement stone with fewer capillary pores;
   - ✓ acceleration of the initial stage of chemical solidification of cement systems with activated fibers, where the grafted functional molecular clusters serve as centers of crystallization;

- ✓ the formation hydrosilicate clusters "astringent - fiber" due to the high surface energy of the active molecules on the fiber surface and interfacial hardening contact zone between the cement matrix and the fiber surface.

References

1. ***Savelev A.A. Cement composites based on synthetic fibers. J. Popular concrete.6-32-2009. pp. 37-38.***
2. ***Sazhnev N.P., etc. How to build a detached house made of cellular concrete, 2003, p.160.***
3. ***Kaprielov S.S. , Sheynfeld A.V. , Kardumyan G.S. New modified concrete, 2010, p.258.***
4. ***Bolotskih O.N. European methods of physical and mechanical testing of concrete, 2010, p.144.***
5. ***Mazmanyan S. V.,. Israyelyan V.R , Papyan G.B., Hambarcumyan A.F., Tadevosyan S.H., Gharibyan A.R., Gharibyan H.R. USE OF POLYPROPYLENE WASTE IN THE ROLE OF CEMENT REINFOR CEMENTS STONE, CONCRETE AND PRODUCTS BASED ON CONCRETE. 18.Internationale Baustofftagung12. – 15. September 2012. Weimar.Bundesrepublik Deutschland.TAGUNGSBERICHT – BAND 1.pp. 1 -1109 to 1 – 1116.***
6. ***Nesvetay G.V. Concrete, 2011, p.381.***
7. ***MajorsP.M. Concrete mixture: Prescription guide for builder sand manufacturers of building materials, 2009, p.461.***

National University of Construction and Architecture of Armenia,
Dr. prof. **ARCRUNI M. SAFARYAN;**
Deputy Director of Quality of"Araratcement"CJSC,
PhD in enginering SMBAT V. MAZMANYAN;
Resercher laborant.GAYANE B. PAPYAN;
RA Institute "General and Inorganic Chemistry" name Manvelyan,
Dr. prof. **VAHAGN R. ISRAYELYAN*;***
Armenian State Enginering University (POLITECHNIC),
Lecturer **ASTGHIK H.YERANOSYAN*;***
"Expertise Center" Documentation Examination Division NAS RA,
Dipl. Ing . **HAMLET R. GHARIBYAN.**

0602, Republik of Armenia,
ARARAT, Isahakyan str.22/ 9
Mob.tel: (+374 96) 573 950
(+374 91) 573 958
(+374 55) 577 488
E-mail: smbat.chemistry@mail.ru

Plugin A.A., Plugin A.N., Plugin O.A., Romanenko O.V., Kalinin O.A., Miroshnichenko S.V., Babii A.I., Partala N.M.

Reducing of energy intensity of concrete sleepers production using superplasticizers and hardening accelerators

Introduction

For the manufacture of prestressed concrete sleepers for railways, we use the concrete class having a compressive strength of C32/40 with gear strength of minimum 32 MPa of frost resistance and water resistance brands F200 and W6, respectively. The draft of the new standard for sleepers, which developed in Ukrainian State University of Railway Transport, introduced the requirement for specific electrical resistance of concrete, which shall be minimum 100 Ω×m. Specialized factories (ZZBSh) produce reinforced concrete sleepers. The factories are single and double-shift. We form sleepers in metal forms (10 sleepers in a form). We pre-bend steel reinforcement to form, and after the concrete reaches the transfer strength, the tension shall be transferred on concrete. To achieve the transfer strength after 8 hours (at work in 2 shifts) or 24 hours (at work in 1 shift) sleepers shall be steamed at a temperature of isothermal holding of 45 to 80 °C. Therefore, the production of concrete sleepers shall be very energy intensive and the development of concrete with additions that allow you to minimize thermal and humidity treatment (TVO) of concrete products or even abandon it is too important.

The purpose shall be to establish the influence of additions and hardening temperature on the kinetics of the cement brick and concrete strength gaining, choose complex additions and develop compositions for concrete sleepers with additions that at the lowest hardening temperature ensure 8 hours to achieve the concrete gear strength of 32 MPa, and in the project age – of all other standardized properties.

An analysis of previous studies and publications [1 to 13] shows that the following methods provide high early strength of concrete, i. e. accelerate hardening, except TVO, may be performed using the following methods: 1) the use of fast-hardening cement or conventional cement re-crushing; 2) final strength increasing means; 3) infusion of additions – hardening accelerators.
The ZZBSh has already implemented the first method partially using Portland cement without additions with normalized mineral content and high activity after steaming and on the second day after natural hardening. The technical support of the cement re-crushing on ZZBSh shall be complex and costly, and its influence on the properties of concrete and sleepers and, in particular, crack-resistance, requires a separate study.
You can provide the second method by: 1) by lowering the water-cement ratio W/C by reducing the water consumption and using intensive methods of seals that shall be implemented already in the production of sleepers (with the use of harsh concrete mixes with harshness of 14 to 25 s); 2) by reducing the W/C ratio with increasing the consumption of cement, which further increases the cost of sleepers and may cause the reduction of their crack resistance; 3) by reduction of the W/C ratio with reducing the water consumption and infusion of additions-superplasticizers [7 to 11]; 4) using mineral microadditions [10 to 12], for example microsilica, including the 50 to 100 nm fractions (the nanosilica), metakaolin, and calcite; 5) by applying the optimal composition of concrete, which, in addition to the setting of the best low W/C ratio, provides for optimal coefficients of the separation of the coarse concrete aggregate α_{opt}

and fine concrete aggregate μ_{opt} grains, causing, with moderate improve in the compressive strength of concrete, the significant improve of its tensile strength and crack, and water resistance [13; 14].
We can achieve the third method using highly efficient chemical additions to accelerate concrete hardening [1; 11; 15; 16].

Hypotheses of the study: The use of complex superplasticizer additions and concrete hardening accelerators additions shall improve the early cement brick strength. Hardening accelerators – electrolytes shall provide high early strength of cement brick with one of the mechanisms disclosed by V. B. Ratinov [9]. The addition of superplasticizer shall compensate the loss of cement paste and concrete fluidity of the electrolytes effects, and shall even further improve its strength, including the early strength, by reducing the W/C value. The optimal composition of the concrete with superplasticizer and hardening accelerator complex additions shall provide the early strength of concrete.

Concrete Sleepers Research and Production Materials

For the production of concrete sleepers in Ukraine, we use plain Portland cement with normalized mineral composition and high activity after steaming of 36 to 39 MPa and at 2 days, of 38 to 43 MPa [1]. This cement differs from cement used in 2010-ies with higher fineness of crushing (Figure 1).

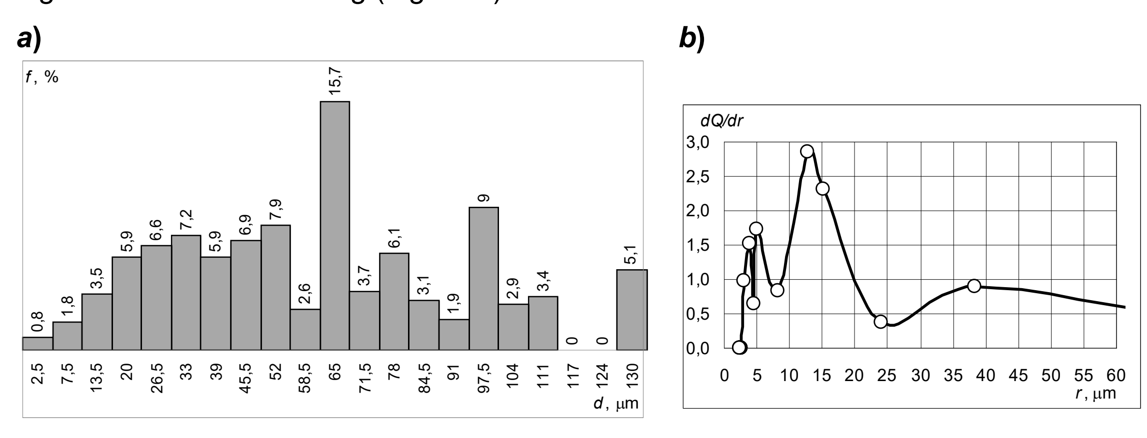


Figure 1: Average cement particles size: **a** is distribution histogram of Balaklia cement of 1990-ies, **d** is average fraction diameter, and **f** is distribution density; **b** is modern Zdolbuniv cement differential distribution curve, and **r** is radius of particles.

How aggregates use crushed granite mixture of fractions 5 to 20 mm (Figure 2, ***a***), sometimes separately, of fractions 5 to 10 and 10 to 20 mm, and medium-quartz sand (Figure 2, ***b***). To concentrate the sand we sometimes add granite washed screenings (Figure 2, ***c***). For the aggregates used, the optimal values of gravel and sand grains separation coefficients are: α_{opt} – 1.17 to 1.2, and μ_{opt} – 1.09.
Consumption of cement in concrete sleepers shall be 435 to 464 kg/m^3, and W/C ratio shall be 0.31 to 0.35. The actual values of the gravel and sand grains separation coefficients shall mostly fluctuate within the range of: α – 1.09 to 1.27 and μ – 1.1 to 1.17, and their deviation from the optimal values shall not exceed a few percent (1 to 10%).
The studies used additions of superplasticizers of the naphthaleneformaldehyde type (NF) – Polyplast СП-1 (С-3) in the powder form (the dosage of 0.35% by weight of cement), Muraplast FK48 in a 41% aqueous solution (dosage 1.2%) and

polycarboxylate of (PC) type – MC-Powerflow 3100, hardening accelerator additions – calcium nitrate (CN), calcium nitrite (CNi), sodium nitrite (SN), sodium sulphate (SS), calcium chloride (CC), sodium chloride (SC), carbamide (C), and active mineral addition – metakaolin (MC) Centrilit NC.

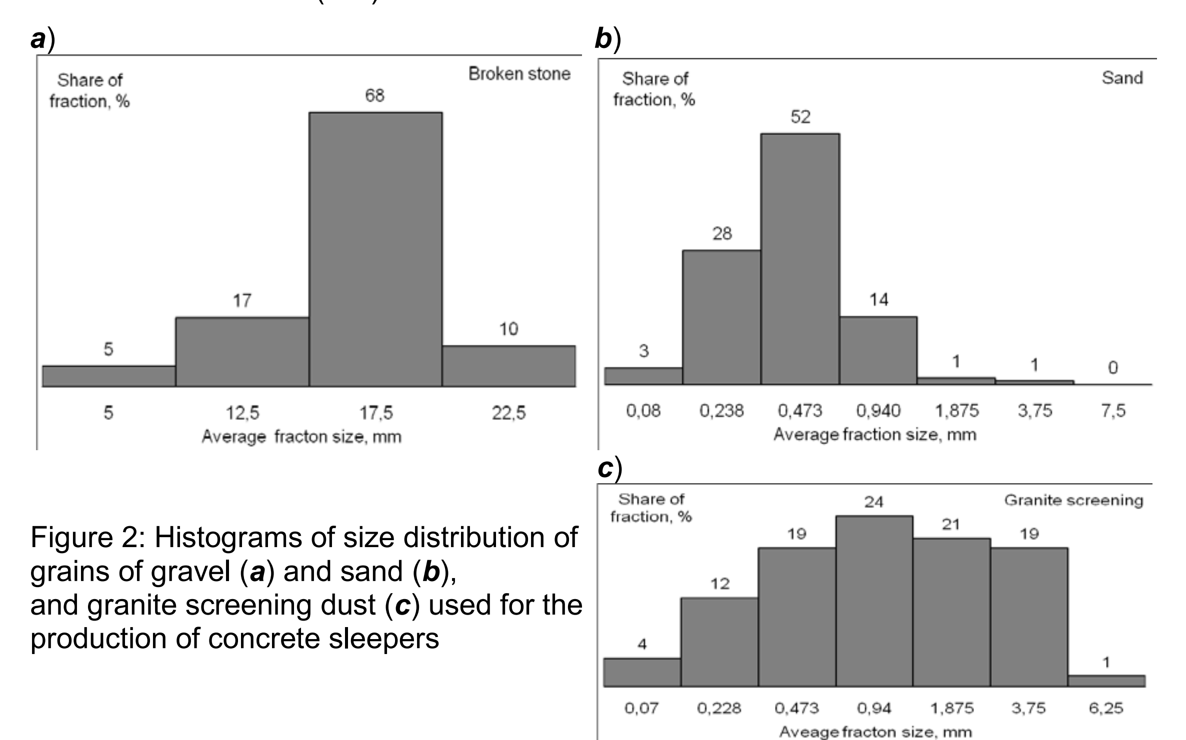


Figure 2: Histograms of size distribution of grains of gravel (***a***) and sand (***b***), and granite screening dust (***c***) used for the production of concrete sleepers

Studies Results and Analysis

Results of the study of influence of different types of additions and dosages on the early strength of cement brick with W/C = 0.23 (in control samples without additions W/C = 0.28), which hardened at temperatures of 14 to 30 °C, is shown in Table 1. Analysis of the values of hardening acceleration effect, shown in Table 1 (strength changes in percent relative to the control sample – brick without additions or with only superplasticizer) showed that such additions have not found this effect in early hardening that shall be 6 to 8 hours:

- separately used without hardening accelerators the superplasticizer additions of naphthalene formaldehyde and polycarboxylate types
- hardeners, used together with superplasticizers: calcium nitrate CN, sodium sulfate SS, including in combination with CNi, calcium chloride CC, sodium chloride, and urea C.

Additions containing superplasticizer of naphthalene formaldehyde or polycarboxylate type and calcium chloride, especially in combination with calcium nitrate and sodium (calcium) nitrite, showed maximum hardening acceleration effect in early hardening of 6 to 8 hours (10 times).

Complex additions containing superplasticizer of naphthalene formaldehyde or polycarboxylate type and calcium nitrate, and sodium (calcium) nitrite, showed the less but evident hardening acceleration effect in early hardening of 6 to 8 hours (over 2 times).

The effect of hardening acceleration in early hardening of 6 to 8 hours with decreasing temperature, especially below 20 ºC, shall decrease. We shall note virtually no hardening acceleration effect at a temperature of 14 ºC for all the studied additions. We shall note the hardening acceleration effect at a temperature of 17 ºC for complex

additions containing calcium chloride only. We shall note the hardening acceleration effect at a temperature of 21 to 23 ºC for complex additions containing calcium chloride and calcium nitrate and/or sodium nitrite without calcium chloride.

Table 1: The cement brick hardening acceleration effect (change in strength relative to a control sample – a brick with no additions with W/C = 0.28, or with only superplasticizer), in percent, of loading complex additions.

Water-cement ratio W/C	Temperature of hardening, °C	Composition of complex addition, % by weight of cement	hardening acceleration effect, % after hardening				
			6 hrs	8 hrs	12 hrs	24 hrs	28 days
0.23	14	NF1.2+SN0.5	0	0	–39	–57	
		NF1.2+SN0.5+CN0.5	0	0	122	–41	
		NF1.2+SN0.5+CN1	0	0	409	–23	
		NF1.2+SN1	0	0	233	–1	
		NF1.2+SN1+CN0.5	0	0	293	1	
		NF1.2+SN1+CN1	0	0	206	–24	
	17	NF0.35				0	
		NF0.35+SS1				13	
		NF0.35+SN1				19	
		NF0.35+SC1				–4	
		NF0.35+CC1				21	
		PC1	0	0	0	–53	15
		PC1+SS1	0	0	0	–23	–2
		PC1+CN1	0	–25	–5	33	–13
		PC1+CC1	0	398	662	88	–28
		PC1+SS1+CN1	0	–25	–67	3	30
		PC1+SS1+CC1	0	0	0	45	–3
		PC1+CN1+CC1	1029	1050	676	66	–11
	21	NF0.35	18	–3	151	213	
		NF0.35+CN1+SN1	71	73	160	70	
		NF0.35+C1	–50	–51	53	167	
		PC0.4	–25	–64	44	43	
		PC0.4+CN1+SN1	100	65	193	84	
		PC0.4+C1	–50	–75	–53	90	
	23	NF0.35	16	25	49	–14	
		NF0.35+CN1+SN1	58	81	30	–23	
		NF0.35+CC1	283	377	153	–15	
		NF0.35+CN1+CC1	956	527	217	–7	
		NF0.35+CN1+SN1+CC1	793	453	244	–1	
		PC1+CN1+SN1+CC1	798	410	251	18	
		PC0.4	–53	91	106	–8	
		PC0.4+CN1+SN1	207	220	168	45	
		PC0.4+CN1+SN1+CC1	779	656	376	4	
	24	NF0.35+C1	67	50	40	45	–21
		NF0.35+SN1+CN1+C1	67	20	20	7	–28
		PC0.4	0	0	0	0	0
		PC0.4+C1	0	0	40	64	35
		PC0.4+SN1+CN1+C1	67	0	0	–27	–27
0.2	30	PC0.4	42	76	123	62	
		PC0.4+SN0.5	–46	52	51	–27	
		PC0.4+SN1	–24	94	113	–4	
		PC0.4+CNi0.5	100	112	120	32	
		PC0.4+CNi0.5+SN0.5	155	172	240	16	
		PC0.4+CNi0.5+SN1	–9	70	100	59	
		PC0.4+CNi1	35	85	185	3	
		PC0.4+CNi1+SN0.5	67	64	113	32	
		PC0.4+CNi1+SN1	–59	–5	13	36	
		PC0.4	–59		106	17	
		PC0.4+CN0.5	–41		232	23	
		PC0.4+CN1	82		234	58	
		PC0.4+CNi0.5	–14		138	73	
		PC0.4+CNi0.5+CN0.5	191		253	71	
		PC0.4+CNi0.5+CN1	273		133	77	
		PC0.4+CNi1	255		166	59	
		PC0.4+CNi1+CN0.5	264		109	65	
		PC0.4+CNi1+CN1	418		67	35	

We shall note the hardening acceleration effect at the hardening time of 12 hours for all additions containing calcium chloride, calcium nitrate, and sodium nitrite. We can note or cannot note the hardening acceleration effect at 24 hours, indicating alignment of the strength of cement brick without additions, and with additions, in terms of hardening of 1 day and/or more. Consequently, the use of additions shall be appropriate for obtaining the transfer strength over 6 to 12 hours of hardening.

Because of physical, chemical, and electron-microscopic studies, we associate the improved early strength of cement brick based on the use of the investigated complex additions with the formation of additional quantities of crystalline hydrates with a positive surface charge – calcium hydrochloraluminates, hydronitroaluminates, and hydrosulphoaluminates [1; 16].

Calcium chloride has the greatest hardening acceleration effect, but because of possible corrosive effects on steel reinforcement, existing rules prohibit its use for such constructions as concrete sleepers. In [16], they prove that calcium chloride of moderate quantity (maximum 1% by weight of cement) shall be fully bound to the hydration products (calcium hydrochloraluminate), and in the high grade dense concretes the strength does not cause corrosive effects on steel reinforcement and lowering of the electrical resistivity of concrete. We proposed to put to debate the issue of expanding the application of chlorides as the most efficient accelerators of concrete hardening accelerators. In case of replacement, especially for dense concretes, the total ban, with restriction of quantity of calcium chloride with control of its impact on the electrical resistivity of concrete, we shall use this addition for obtaining steamingless regimes of sleepers hardening. Calcium nitrite shall be more acceptable than sodium nitrite through the corrosive effect of sodium salts on concretes with reactive aggregates.

We studied the effect of complex additions on the kinetics of the optimum composition concretes gaining strength (with the best gravel α_{opt} and sand μ_{opt} grains separation coefficients) with cement consumption of 380 to 496 kg/m^3 when hardening in different modes. Complex additions contain superplasticizers of naphthalene formaldehyde and polycarboxylate types, hardening accelerators – calcium nitrate and sodium nitrite, and a mineral addition – metakaolin. Figure 3 shows the results of the study. The study found that in 8 hours, optimal composition concretes gain required transfer strength:

– at a hardening temperature of 42 ºC – with no additions and with cement consumption of minimum 450 kg/m^3 or with complex addition and cement consumption of minimum 380 kg/m^3

– at a hardening temperature of 37 ºC – with a complex addition and with cement consumption of minimum 400 kg/m^3

– at a hardening temperature of 33 ºC – with a complex addition and with cement consumption of minimum 450 kg/m^3.

We found no influence of metakaolin to improve the early strength of concrete, so its use shall be appropriate only for preventing corrosive effects of alkali cement and sodium salts of complex additions on concrete with aggregates capable of reaction.

We noted the influence of additions on increasing the electrical resistivity of concrete, which in concrete without additions does not exceed 100 Ω·m, and in most optimal composition concretes with a complex addition it exceeds 1000 Ω·m. Optimal composition concrete with additions meet the requirements of the brand of F200 frost resistance.

According to the studies, including: economic efficiency of chemical additions to reduce the energy intensity of the concrete sleepers production for ZZBSh we recommend optimal compositions of concrete ensuring the desired transfer strength of 32 MPa and other design characteristics:

– for work in 2 shifts (over 8 hours):

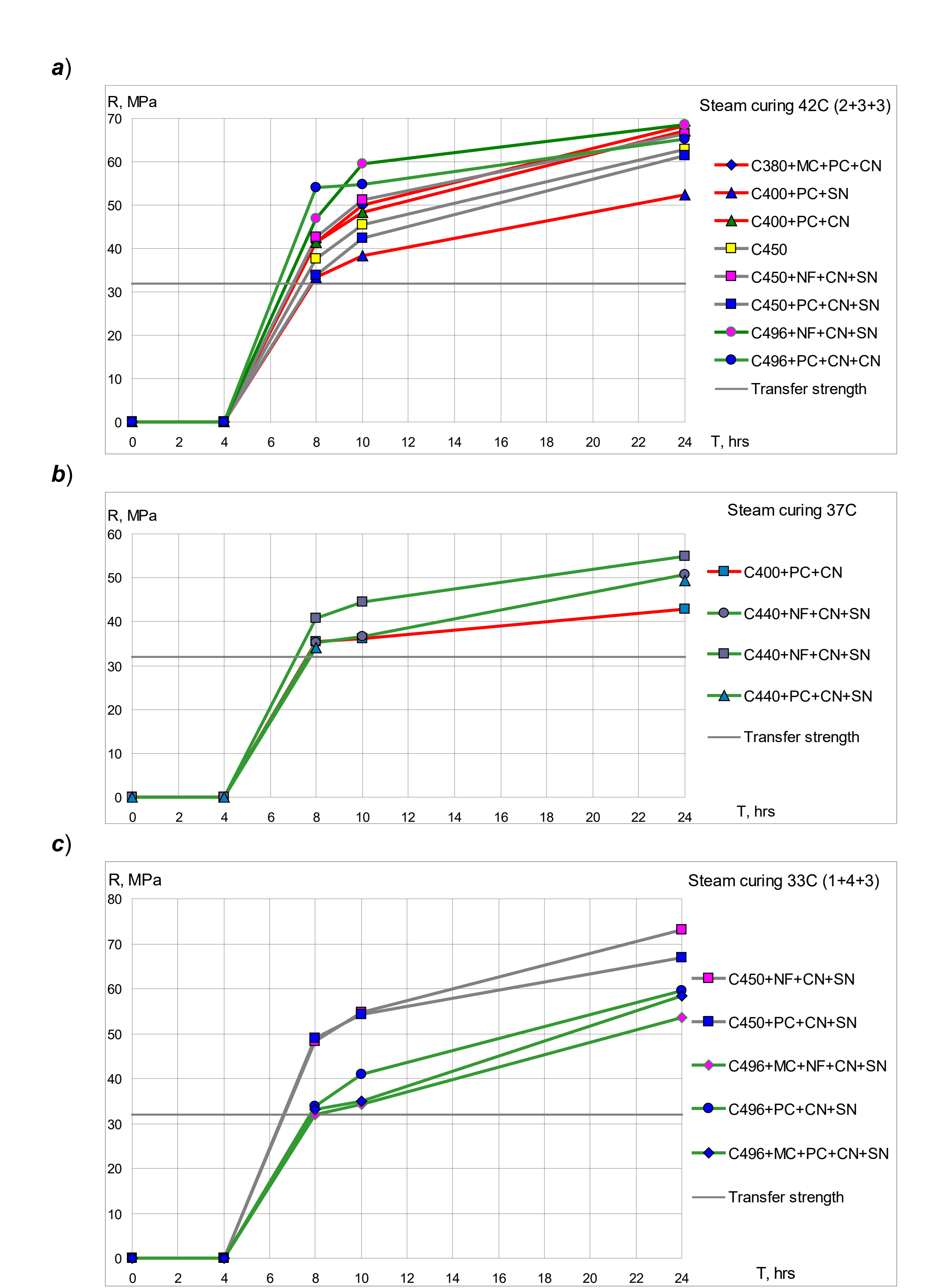


Figure 3: Gaining strength R kinetics of optimal composition concrete with cement consumption of 380 to 496 kg/m^3 (Fig. C380 to C496), and additions for modes of thermal and humidity treatment at a temperature of the isothermal aging: ***a*** – 42 °C; ***b*** – 37 °C; ***c*** – 33 °C

at a temperature of hardening of 40 to 42ºC: at a cement consumption of 440 to 450 kg/m^3 without additions; at a cement consumption of 400 kg/m^3 and addition of 0.4% of

PC, by weight of cement; at a cement consumption of 380 kg/m^3 and addition 0.4% of PC and 1% of CN, by weight of cement
at a temperature of hardening of 32 to 33ºC − with a cement consumption of 440 to 450 kg/m^3 with the addition of 0.4% of PC and 1% of CN, by weight of cement
– for work in one shift (over 24 hours) at a hardening temperature of 24 ºC: at a cement consumption of 435 to 440 kg/m^3 without additions; at a cement consumption of 380 to 400 kg/m^3 and addition of 0.4% of PC, and 1% of NC, by weight of cement.

Summary
Because of experimental studies, we found the kinetics of the cement brick and concrete strength gaining with additions of superplasticizer and the hardening accelerators at different temperatures.
We found that hardening accelerator additions, including chlorides, when loaded in a limited quantity in especially dense concretes, completely fix to crystalline hydrates – calcium hydrochloraluminates, hydronitroaluminates, and hydrosulphoaluminates, and do not cause corrosion of steel reinforcement and concrete. We proposed to evaluate the limit of electrolyte additions for their effect on the resistivity of concrete and submit for discussion the question of expanding the application of chlorides as the most efficient hardening concrete accelerators.
For concrete compositions for steamingless low warming sleepers hardening modes we chosen complex additions of superplasticizers of the naphthaleneformaldehyde and polycarboxylate types, and hardening accelerators – calcium nitrate and calcium (sodium) nitrite. We developed the optimum concrete compositions without additions or with additions that provide the concrete transfer strength gaining at 8 to 48 hours depending on the enterprise business mode, at the hardening temperature range of 24 to 42 ºC, i. e. with minimal thermal and humidity treatment, or with natural hardening.

References

[1] Plugin, A.A., Plugin, A.N., Kalinin, O.A., Romanenko, O.V., et al (2014) Research of the use of chemical additives for reduce the energy intensity of production of concrete sleepers and the development standart of rainforced concrete sleepers for railway track 1520 and 1435 mm: Report of research work. State registration No 0114U006551. Kharkiv, UkrSART. Stage 1, 34 pp. Stage 2, 259 p. [in Ukrainian]
[2] SBN A.3.1-7-96 (State building norm) Production of concrete and concrete products. Approved 24.12.1996. Kiiv, Ukrarkhbudinform, 1997, 40 pp. [in Ukrainian]
[3] Production of concrete and concrete products: Guide to the SBN A.3.1-7-96. Approved 15.12.1995. Kiiv, Ukrarkhbudinform, 1998, 94 pp. [in Ukrainian]
[4] Mironov, S.A., Malinina, L.A. (1964) Acceleration of concrete hardening. Moscow, Strojyzdat, 347 pp. [in Russian]
[5] Bazhenov, Ju.M. (1987) Concrete technology. Moscow, Vyshaia shkola, 415 pp. [in Russian]
[6] Volianskii, O.A. (1994) The technology of concrete and reinforced concrete structures. Vol 1. Concrete Technology. Kiiv, Vyscha shkola, 271 pp. [in Ukrainian]
[7] Bazhenov, Yu.M. (2009) The Way of concrete technology. The collection of scientific works of the Institute of Construction and Architecture. Moscow, MSBU, P.13–17. [in Russian]
[8] Ramachsndran, V.S. et al (1984) Concrete admixtures handbook. Properties, science and technology additives to concrete. Park Ridge, New Jersey, Noyes Publications.
[9] Ratinov, V.B., Rosenberg, T.I. (1989) Additives to concrete. Moscow, Stroyizdat, 188 pp. [in Russian]
[10] Batrakov, V.H. (1998) Modified concrete. Theory and practice. Moscow, Stroyizdat,

768 pp. [in Russian]
[11] Usherov-Marshak, A.V. (2005) Chemical and mineral additives in concrete. Kharkiv, Kolorit, 280 pp. [in Russian]
[12] Dvorkin, L.I., Lushnikova, N.V., Runova, R.F., Troian, V.V. (2007) Metakaoline in building mortars and concretes. Kiiv, KNUBA, 216 pp. [in Ukrainian]
[13] Plugin, A.N., Plugin, A.A., Kalinin, O.A., et al. (2011, 2012) Fundamentals of the theory of hardening, strength, destruction and durability of portland cement, concrete and construction of these. Monograph 3 vols. Kiiv, Naukova dumka. Vol.1, 331 pp. Vol.2, 224 pp. Vol.3, 288 pp. [in Russian]
[14] Method of determining the optimal composition of high-strength, crack stable and waterproof concrete for structures and buildings of railway transport. CT 0224 Recommendations to ensure the crack stability of plates of without ballast bridge paintings. UkrSART, CT («Central Track») of Ukrainian Railways. Kiiv, 2010. P.15–21.
[15] Shumik, D.V. (2001) Superplasticized cement-aqueous composition for repairing mountain tunnels. Dissert. of cand. techn. sc. degree. Kharkiv, 231 pp. [in Ukrainian]
[16] Romanenko, A.V. (2012) Very fast hardening without steaming concrete for manufacturing concrete sleepers without heat and humidity treatment. Dissert. of cand. techn. sc. degree. Kharkiv, 241pp. [in Ukrainian]

Autors:

Plugin Andrii A., DSc, Prof Kharkiv State University of Railway Transport (UkrSURT), Feyerbakh Sq.7, Kharkiv 61050, Ukraine	plugin_aa@kart.edu.ua
Plugin Arkadii M., DSc, Prof, UkrSURT	plugin.star@mail.ru
Plugin Oleksii A., PhD, UkrSURT	plugin07@rambler.ru
Romanenko Olexander V., PhD, UkrSURT	roma_kharkov83@mail.ru
Kalinin Oleg A., PhD, UkrSURT	oleg.kalinin.63@mail.ru
Miroshnichenko Sergii V., PhD, UkrSURT	smirosh70@yandex.ru
Babii Anatolii I., DiplEng Gnivan Plant of Spesial Reinforsed Concrete, Promislova Str.15, Gnivan 23310, Vinnitsa Reg., Ukraine	babiy72anatoliy@gmail.com
Partala Natalia M., DiplEng, UkrSURT	natabim@rambler.ru

Zaichenko, M., Qusay, Al-marshdi

Effect of expansive agent and shrinkage reducing admixture in self-compacting shrinkage-compensating concrete

1. Introduction

The climatic conditions in hot and arid areas of the world are considered to be very aggressive for concrete. The climatic factors in these regions are typically manifested by large fluctuations in the daily and seasonal temperature and humidity. The temperature can vary by as much as 30°C during a typical summer day, and the relative humidity ranges between 40 and 100 % [1-3]. These sudden and continuous variations in temperature and humidity encountered in fresh concrete include: increased data of water demand, rate of slump loss and concrete temperature, shortened setting times, and possible increased plastic shrinkage. Issues encountered in hardened concrete are: lower strength, increased potential for uncontrolled cracking due to autogenous and drying shrinkage, and decreased durability [4-6].

The problems of the Portland cement concrete in the hot and arid areas of the world have directed the attention of concrete technologists to search for concrete admixtures to improve the quality of concrete to cope with the aggressive exposure conditions [2]. It is well known, that shrinkage is an unavoidable property of concrete that can lead to cracking, thereby limiting the serviceability of concrete structures. The magnitude of the shrinkage depends on the concrete composition, especially the content and properties of cement, and the water/cementitious materials ratio (w/cm), as well as the environmental conditions [7]. Shrinkage cracking can be a critical problem in concrete construction, for example, for flat-slab structures such as highway pavements, industrial slab-on-grade, for parking garages, and bridge decks, especially under hot weather conditions [8].

One of the ways to reduce the shrinkage cracking is to use chemical admixtures such as shrinkage-reducing admixtures (SRAs). These admixtures are generally organic polymers that reduce the surface tension of water. When SRAs are dispersed or dissolved in water used for concrete, the capillary stresses within the pore structure of drying concrete are lower, that leads to decreasing in shrinkage deformations [9-12]. On the other hand, due to the dosage of SRA (about 4 kg/m^3) and its price (about 4-5 €/kg in Europe) the extra-cost of 1 m^3 for the SRA addition is relatively expansive (about 12-20 €/m^3), because the shrinkage drawback can be mitigated but not completely eliminated [13].

Shrinkage compensating cements and expansion producing calcium sulfoaluminate based admixtures are used to offset volume changes from shrinkage in a number of applications. The formation of ettringite as the major source of expansion is commonly used in modern concrete to compensate the shrinkage [14]. In many instances, however, shrinkage compensating cements (types K, M and S) don't produce the expansion that is necessary to maintain dimensional stability. In hot, arid climate, the higher expansion levels than those provided by shrinkage compensating cements are required to offset the adverse effects of drying shrinkage [15]. Besides, the reaction of ettringite formation begins immediately as soon as water has been added to the mix,

but it takes at least 3 to 7 days to be completed. Hence, since the formation of ettringite requires a large amount of water, continuous wet curing for about one week is required to achieve the potential planned expansion. Any deficiencies in the method of curing can reduce the amount of initial expansion that is needed to offset later drying shrinkage [16, 17].

Apart the use of expansion potential generated by the ettringite formation, another important type of shrinkage-compensating admixture takes use of the hydroxide formation, e.g. $Ca(OH)_2$ (portlandite) and $Mg(OH)_2$ [18]. In order to be successfully used as expansive agent, CaO and MgO must be cooked at higher temperatures than 1000°C resulting in "dead burnt lime" or "dead burnt periclase". The CaO based concrete achieves the complete expansion in less than 3 days whereas it continues for at least 7 days in the case of sulpho-aluminate based concrete. So, CaO based shrinkage-compensating concretes require a shorter period of wet curing (about 2 days) in order to achieve the final planned expansion. For this reason, their performances in terms of expansion are less affected by deficiencies of curing and there is a lower risk of the presence of residual un-reacted CaO in concrete which could cause later expansion [13, 17].

Furthermore, a synergistic effect in the combined use of SRA and a CaO-based expensive agent in terms of more effective expansion in the absence of wet curing and lower shrinkage was reported [13]. On the other hand, the quick expansion induced by CaO obliges to use a rapid hardening concrete in order to better exploit the expansive reaction [17]. According to [16] as a result of inadequate initial expansion the drying shrinkage of Self Compacting Concrete (SCC) exposed during 30 days in air environment with a relative humidity of 65 % was ε=-100 μm/m. Besides, it's also due to the fact that the expansion of concrete at an early age, usually within 2-7 days, doesn't compensate the shrinkage that occurs at a later period of concrete hardening [19]. These problems can be avoided by using dolomite burnt at the temperatures within 800-1200°C to produce CaO- and MgO-based expansive agent [19-21].

It is necessary to mentioned that the expansion of concrete is strongly influenced by the w/cm ratio and the curing conditions of concrete. Thus, a prerequisite for obtaining SCC with compensated shrinkage is the use a set of chemical and mineral modifiers, including: high range water reducing admixture in order to provide high strength of concrete; shrinkage reducing admixture; expansive admixture based on calcium and magnesium oxides obtained by calcination of dolomite; agent of internal curing (pre-wetted fine lightweight aggregate) in order to prevent autogenous shrinkage cracking and to provide complete hydration of expansive admixture.

2. Experimental program

2.1. Raw Materials

Ordinary Portland cement CEM I 42.5 N (OPC) which conforms to EN 197 and class F fly ash (FA) as cementitious materials as well as two types of chemical admixtures: polypropylene glycol based SRA (Mapecure SRA-25, Mapei) and modified polycarboxylic ether superplasticizer (Melflux 5581 F, BASF) have been used.

Dolomite ($CaMg(CO_3)_2$) with the chemical composition in oxide by weight percent CaO 34.5 wt.%, MgO 19.6 wt.% and loss on ignition 43.9 % has been used in this

investigation to obtain the expansive admixture based on calcium and magnesium oxides (calcination temperature is 1150°C during 1.5 hour). The expansive admixture Expancrete, Mapei has been used for reference formulation of concrete mixture.

Crushed granite with a maximum nominal size of 10 mm and a specific gravity of 2.68 has been used as a normal weight aggregate (NWA). The mass-related percentage of the grain mix is: 0…0.315 mm – 8 %; 0.315…1.25 mm – 32 %; 1.25…2.5 mm – 10 %; 2.5…5.0 mm – 20 %; 5.0…10.0 mm – 30 %. The aggregate was washed and left to be air dried to saturated surface dry condition before being used.

NWA was partly replaced by the lightweight aggregate (LWA) (rotary kiln expanded clay) with the size fractions of 2.5-5 mm and a specific gravity (dry) of 1.25. The LWA was measured to have 24 h water absorption of 22.5 % by dry mass.

2.2. Experimental Process

Internal curing (IC) of concrete is achieved by using a pre-wetted fine lightweight aggregate. The amount of LWA needed for IC can be calculated in accordance with the theory developed by Bentz and Snyder [22-24]:

$$M_{LWA} = \frac{C_f \cdot CS \cdot \alpha_{max}}{S \cdot W_{LWA}}, \tag{1}$$

where M_{LWA} (kg/m^3) is the mass of LWA (in a dry state); C_f (kg/m^3) is the binder content of the mixture, *CS* (ml of water per g of binder) is the chemical shrinkage of the binder (0.064 ml/g), α_{max} (unitless) is the expected maximum degree of hydration (0 to 1, α_{max}=(w/cm)/0.36=0.89), *S* (unitless) is the expected degree of saturation of the LWA and was taken to be 1 in this study when the dry LWA was soaked for 24 h, and W_{LWA} (kg of water / kg of dry LWA) is the absorption capacity of the LWA (taken here as the 24 h absorption value).

In concrete mixture formulations (C-0 and D-0) a portion of the normal weight aggregate was replaced with the pre-wetted LWA. To determine the effect of SRA on the properties of Self-Compacting Concrete the formulations (A-0; A-1; A-2; A-3) with the different content of admixture were prepared. The proportions of the concrete mixtures are summarized in Table 1.

Tab.1:
Mixture design of the concretes

Concrete mixture	A-0	A-1	A-2	A-3	B-0	C-0	D-0
OPC (kg/m^3)	455	455	455	455	455	455	455
Normal weight aggregate (kg/m^3)	1660	1660	1660	1660	1630	1335	1335
Dry lightweight aggregate (kg/m^3)	0	0	0	0	0	138	138
Fly ash (kg/m^3)	90	90	90	90	90	90	90
CaO-MgO expancive agent (kg/m^3)	0	0	0	0	36	36	0
Expancrete, Mapei (kg/m^3)	0	0	0	0	0	0	36
Dry superplasticizer (kg/m^3)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
SRA (l/m^3)	5.0	5.5	6.0	6.5	5.0	5.0	5.0
Water (l/m^3)	169.4	168.9	168.4	167.9	169.4	200.5	200.5
w/cm (effective)	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32

The technological properties of SCC were determined in accordance with the European Guidelines for Self Compacting Concrete [25]. Cubes 50×50×50 mm were used to evaluate the compressive strength of concrete. Tests were conducted at different test ages: 3-7-14-28-56-90 days. All experiments were performed on three specimen replicates. All specimens remained in a humidity chamber (90 % < RH < 95 %) until the time of testing.

Restrained expansion and restrained shrinkage of Self-Compacting Shrinkage-Compensating Concrete were measured in accordance with ASTM C 878/C 878M-09. Molds for casting test specimens when used in conjunction with the restraining cage provide for forming prisms 50 mm square with a gage length of 250 mm. Restraining cage, consisting of a threaded low-carbon steel rod (zinc-coated) with steel end plates held in place by hex nuts.

Concrete mixture was placed in the mold in two approximately equal layers (the first layer just covered the threaded restraining rod), each layer was consolidated by rodding. After consolidation was completed the specimens were covered with a polyethylene sheet to prevent loss of moisture at the surface of the specimens. The specimens were removed from the molds at the age of 10 h. After the initial comparator reading, the specimens were cured in lime-saturated water at 20±2°C until they had reached an age of 7 days. Every day and at the end of the curing period another comparator readings were taken. Further, samples were removed from water, put on substrates for subsequent exposure to 28 days in air at a relative humidity 45-55 % under ambient temperature +25…+32°C (dry hot conditions).

The X-ray phase analysis has been conducted using DRON-4-07 diffractometer (Bragg-Brentano geometry). The investigation has been carried out in the 2θ range from 10° to 80° with Ni-filtered CuKα radiation.

3. Results and discussion

3.1. The influence of SRA on the technological properties of concrete mixtures and compressive strength

It was determined that in accordance with the [25] all tested concrete formulations (A-0 – A-3) in terms of the ability to flow through the reinforcement bars without segregation or blocking (passing ability: L-box test H_2/H_1) can be assigned to class PA2 (Tab. 2). The higher dosage of shrinkage reducing admixture is the higher is the flowability of fresh mixtures (slump flow) – classes SF1 (formulations A-0, A-1, A-2), SF2 (A-3) and the lower is the viscosity (T_{500}, s) – classes VS2/VF2 (formulations A-0, A-1), VS1/VF1 (formulations A-2, A-3).

Tab.2:
The properties of fresh concrete mixtures and hardened concrete

№	Flowability		Viscosity		L-box,	Compressive strength, MPa			
	SF, mm	Class	T_{500}, s	Class	H_2/H_1	R_7	R_{28}	R_{56}	R_{90}
A-0	575	SF1	3.5	VS2/VF2	0.81	35.4	44.8	49.2	54.6
A-1	598	SF1	3.0	VS2/VF2	0.83	32.6	43.3	48.7	54.1
A-2	633	SF1	2.0	VS1/VF1	0.84	30.3	39.4	47.3	53.2
A-3	664	SF2	1.8	VS1/VF1	0.86	28.5	37.8	46.6	51.3

One important effect of the incorporation of the SRA is the reduction in the early (7 day) and design (28 day) compressive strength of concrete. However the reduction in strength can be compensated by the use of a lower water/cementitious materials ratio, without compromising the workability, because as mentioned above SRA slightly improves the technological properties of fresh concrete mixtures. In later period of hardening concrete the influence of admixture on the compressive strength is significantly reduced.

It should be noted that the mechanism of SRA effect on concrete strength in literature remains debatable. Several authors showed that in contrast to the superplasticizers shrinkage reducing admixtures as nonionic polymer hardly adsorb on the surface of cement hydration products. Reduction in concrete strength is possible due to decreasing the degree of hydration of the Portland cement because SRA increases the surface area of hydrated products and accordingly the amount of physically bound water. As a result, there is not enough free water available for cement hydration in concretes with a low water-cement ratio [9]. In this regard, by analogy with the problem of cracking caused by autogenous shrinkage in high-strength cement concrete with a low w/cm ratio, the problem of eliminating the retarding influence of SRA on the degree of cement hydration may be associated with the need for internal curing of concrete (using pre-wetted LWA).

Analyzing the X-ray diffraction patterns of samples obtained from the formulation of concrete mixture C-0 with partial replacement of NWA by LWA in dry (Fig. 1 a) and pre-wetted (Fig. 1 b) state, it was determined that internal curing has a positive effect on the hydration process of cementitious materials. The ratios of the intensities of the diffraction patterns of the mineral alite (samples a/b) are: main d-spacing d=0.278 (641.7/559.1); d=0.176 (160.8/134.1); d=0.297 (129.8/65.3); d=0.164 nm (114.7/110.2).

On the other hand, the IC agent intensifies the pozzolanic reaction that is shown by decreasing the intensities of the diffraction patterns of portlandite: d=0.263 (1000/800.5); d=0.312 (207.2/152.5); d=0.193 (303.7/216.0); d=0.179 (297.4/211.4); d=0.169 nm (107.0/84.2) and increasing the intensities of the diffraction patterns of calcium-silicate hydrate $C_2SH(II)$: d=0.307 (652.3/566.9); d=0.183 (817.5/1000); d=0.156 (34.3/37.8); d=0.140 (56.3/64.4); d=0.200 nm (67.2/85.9) and $Mg(OH)_2$: d=0.475 (41.7/114.8); d=0.158 nm (45.8.8/47.9).

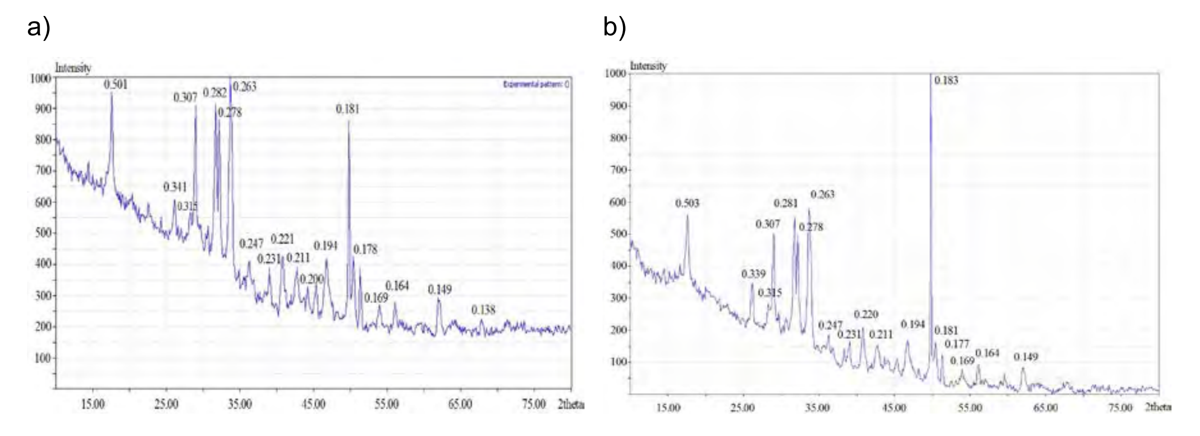


Fig.1: X-ray diffraction patterns of the concrete sample hydrated during 7 days without (a) and with (b) internal curing

3.2. The influence of SRA, expansive admixture and internal curing agent on the restrained expansion and restrained shrinkage of concrete

As expected, all concrete samples revealed a tendency to expand during hardening in water for seven days (Fig. 2). The higher values of restrained expansion observed for samples with expansive admixture on the base of burnt dolomite. Shrinkage reducing admixture used in formulation *A-0* provides concrete exposed in dry, hot environment during 21 days with negligible restrained shrinkage.

Combined addition of shrinkage-reducing admixture with CaO-MgO-based expansive agent (concrete formulation *B-0*) has been found to be successful in producing restrained expansion of laboratory specimens immersed in water the first seven days. However, when the samples were then placed in hot, dry conditions the expansion of concrete decreased sharply. Eventually after 28 days the value of restrained shrinkage of concrete reached ε= -15 μm/m.

IC through the use of pre-wetted LWA was also investigated using two of the concrete formulations (*C-0* and *D-0*). The agent of internal curing provides the value of residual restrained expansion of concrete samples placed in a hot, dry conditions during 21 days ε = +115 μm/m and ε = +60 μm/m for formulations *C-0* and *D-0* respectively. A higher absolute value of the restrained expansion of concrete containing CaO-MgO-based expansive agent (*C-0*) compared with the concrete that contains the addition of Expancrete (Mapei) (*D-0*) is due, probably, to the presence of magnesium oxide, which hydration occurs at a later period than calcium oxide.

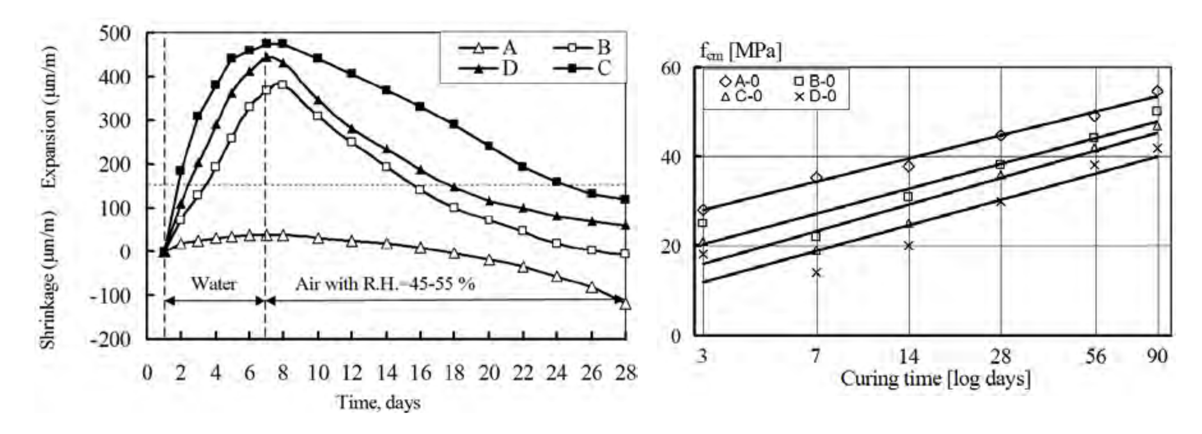


Fig.2: the influence of SRA, expansive admixture and internal curing agent on the length change behavior of a shrinkage-compensating concrete

Fig.3: compressive strength of concrete versus hardening age

It should be noted also that the expansive component slightly reduces the compressive strength of concrete, especially at the early hardening period (Fig. 3). However, at the age of 90 days concrete strength of formulations A-0 and B-0 are almost equalized. The greatest decrease in concrete strength is observed at 7 days. Probably, this period is connected with the formation of hydration products as calcium and magnesium hydroxides. Besides, while all of the cement with the w/cm>0.42 should theoretically be able to fully hydrate, there would be some fraction of unhydrated cement remaining in the system with w/cm of 0.32 to water limitations according to the Powers' Model. So, internal curing with pre-wetted LWA can provide the higher degree of hydration in cement systems with low value of w/cm.

4. Conclusions

It was established that polypropylene glycol SRA reduces the early (7 day) and design (28 day) compressive strength of concrete. However the reduction in strength can be compensated by the use of a lower water/cementitious materials ratio, without compromising the workability, because SRA slightly improves the technological properties of fresh concrete mixtures.

Shrinkage reducing admixture provides concrete exposed in dry, hot environment during 21 days with negligible restrained shrinkage.

The partial replacement of NWA with equivalent volume amount of pre-wetted porous aggregate (expanded clay sand) reduces shrinkage of concrete without significant decrease of concrete strength due to the presence of additional water in pore structure of LWA for more complete hydration of cementitious materials.

The agent of internal curing provides the value of residual restrained expansion of concrete samples placed in hot dry conditions during 21 days $\varepsilon = +115\ \mu m/m$ and $\varepsilon = +60\ \mu m/m$ for formulations *C-0* and *D-0* respectively. A higher absolute value of the restrained expansion of concrete containing CaO-MgO-based expansive agent compared with concrete with the addition of Expancrete (Mapei) is due, probably, to the presence of magnesium oxide, which hydration occurs at a later period than calcium oxide.

References

[1] Alhozaimy, A.M.: *Effect of retempering on the compressive strength of ready-mixed concrete in hot-dry environments,* Cement and Concrete Composites, 29 (2007), P. 124-127.

[2] Al-Amoudi, O.; Maslehuddin, M.; Shameem, M.; Ibrahim, M.: *Shrinkage of plain and silica fume cement concrete under hot weather*, Cement and Concrete Composites, 29 (2007), P. 690-699.

[3] Bushlaibi, A.H.; Alshamsi, A.M.: *Efficiency of curing on partially exposed high-strength concrete in hot climate*, Cement and Concrete Research, 32 (2002), P. 949-953.

[4] Khan, B.; Ullah, M.: *Effect of a Retarding Admixture on the Setting Time of Cement Pastes in Hot Weather,* JKAU: Eng. Sci., 15 (2004), P. 63-79.

[5] Ortiz, J.; Aguado, A.; Agullo. L.; Garcia, T.: *Influence of environmental temperatures on the concrete compressive strength: Simulation of hot and cold weather conditions,* Cement and Concrete Research, 35 (2005), P. 1970-1979.

[6] Soroka, I.; Ravina, D.: *Hot Weather Concreting with Admixtures*, Cement and Concrete Composites, 20 (1998), P. 129-136.

[7] Berke, N.S.; Hicks, L.; Li, M.C.; Bae, J.: *Improving Concrete Performance with Shrinkage-Reducing Admixture,* Seventh CANMET/ACI, Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete (2003), Ed. Malhotra, V.M., Berlin, P. 37-50.

[8] Canpolat, F.; Naik, T.R.: *SRAs – RECENT STUDIES.* Report No. CBU-2003-50, REP-543, The University of Wisconsin – Milwaukee: Department of Civil Engineering and Mechanics College of Engineering and Applied Science (2003), 18 pp.

[9] Eberhardt, A.B.: *On the mechanisms of shrinkage reducing admixtures in self-consolidating mortars and concretes*, Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades Doktor Ingenieur an der Fakultät Bauingenieurwesen der Bauhaus Universität Weimar, 2011, 286 pp.

[10] Gettu, R.; Roncero, J.; Martin, M.A.: *Long-Term Behavior of Concrete Incorporating a Shrinkage-Reducing Admixture,* Indian Concrete Journal, 76 (2002), P. 586-592.

[11] Mora-Ruacho, J.; Gettu, R.; Aguado, A.: *Influence of shrinkage-reducing admixtures on the reduction of plastic shrinkage cracking in concrete*, Cement and Concrete Research, 39 (2009), P. 141-146.

[12] Saliba, J.; Rozière, E.; Grondin, F.; Loukili, A.: *Influence of shrinkage-reducing admixtures on plastic and long-term shrinkage,* Cement and Concrete Composites, 33 (2001), P. 209-217.

[13] Collepardi, M.; Borsoi, A.; Collepardi, S.; Ogoumah Olagot, JJ.; Troli, R.: *Effects of shrinkage-reducing admixture in shrinkage compensating concrete under non-wet curing conditions*, Cement and Concrete Composites, 27 (2005), P. 704-708.

[14] Neville, A.M.: *Properties of Concrete*, Longman Scientific and Technical Ed., 4th Edition, 1995.

[15] Repette, W.L.; Mailvaganam, W.L.: *Calcium Sulfoaluminate-Based Expansive Admixture - A Review,* Seventh CANMET/ACI, Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Ed. Malhotra V.M. (2003), Berlin, P. 177-194.

[16] Troli, R.; Borsoi, A.; Collepardi, S., at el: *Self Compacting/Curing/Compressing Concrete*, 6th Intern. Cong. "Global Construction: Ultimate Concrete Opportunities", 5-7 July 2005, Dundee, P. 113-120.

[17] Troli, R.; Collepardi, M.: *Shrinkage-Compensating Concretes for Special Structures,* 4th Intern. Conf. "Non-Traditional Cement & Concrete", 27-30 June 2011, Brno.

[18] Chen, W.; Brouwers, H.J.H.: *Hydration of mineral shrinkage-compensating admixture for concrete: An experimental and numerical study,* Construction and Building Materials, 26 (2012), P. 670-676.

[19] Mo, L.; Deng, M.; Tang, M.: *Effects of calcination condition on expansion property of MgO-type expansive agent used in cement-based materials,* Cem. Concr. Res., 40 (2010), P. 437-446.

[20] Mo, L.; Deng, M.; Wang, A.: *Effects of MgO-based expansive additive on compensating the shrinkage of cement paste under non-wet curing conditions,* Cem. Concr. Comp., 34 (2012), P. 377-383.

[21] Xu, L.; Deng, M.: *Dolomite used as raw material to produce MgO-based expansive agent,* Cem. Concr. Res., 35 (2005), P. 1480-1485.

[22] Bentz, D.P.: *Curing with shrinkage-reducing admixtures beyond drying shrinkage reduction,* Concrete International, 27 (2005), P. 55-60.

[23] Bentz, D.P.; Geiker, M.R.; Hansen, K.K.: *Shrinkage-reducing admixtures and early-age desiccation in cement pastes and mortars*, Cement and Concrete Research, 31 (2001), P. 1075-1085.

[24] Bentz, D.P.; Snyder, K.A.: *Protected paste volume in concrete: extension to internal curing using saturated lightweight fine aggregate,* Cement and Concrete Research, 29 (1999), P. 1863-1870.

[25] *The European Guidelines for Self-Compacting Concrete: Specification, Production and Use,* SCC European Project Group, May 2005.

Authors:

DrSc, Prof. Mykola Zaichenko
Donbas National Academy
of Civil Engineering and
Architecture, Ukraine
zaichenko_nikola@mail.ru

Qusay Al-marshdi
Lugansk National Agrarian University, Ukraine
qusay.marshdi@yandex.ua

Nickel, C., Juhart, J., Mittermayr, F., Klammer, D.

Nachweis der Dauerhaftigkeit von umweltfreundlichem Beton

1. Einleitung

Die technologische Entwicklung von kommerziellem Beton hin zu umweltfreundlichem Öko-Beton erfolgt am Institut für M&BST der TU Graz durch die Optimierung der Betonzusammensetzung und der gesamten Sieblinie unter Einbeziehung der feinsten granularen Stoffe (Zement, „Eco-Füller“ und Mikrofüller mit mittlerem Korndurchmesser < 125 µm), verbunden mit der teilweisen Substitution von Portlandzement durch Stoffe mit geringerer Umwelteinwirkung, z.B. CO_2-Emission. Durch eine ressourcen-optimierte Zusammensetzung der Öko-Betone kann die CO_2-Emission aus dem Zementindustriesektor und somit das globale Treibhauspotential um bis zu 30% reduziert werden. In diesem Zusammenhang werden Strategien zur Herstellung neuartiger Öko-Betone mit inerten Füllern an der TU Graz entwickelt - siehe [1] - und innovative Testverfahren zur deren Dauerhaftigkeitsprüfung etabliert.
Langjährige Erfahrungen bezüglich der Lebensdauer und der Beständigkeit von Öko-Beton in unterschiedlichen Expositionsklassen und variablen Umwelteinwirkungen fehlen jedoch derzeit. Insbesondere die Abschätzung von Wechselwirkungen von Zement, anderen Zusatzstoffen und Zusatzmitteln in Öko-Beton-Mixturen und deren Auswirkungen auf die Dauerhaftigkeit der Betone mit relativ geringem Gehalt an Portlandzement ist aufgrund fehlender Praxiserfahrung noch eine Herausforderung [2], [3]. Somit gelten für die Öko-Betone auch nicht mehr die Regeln des normativ gängigen „deskriptiven Konzepts“, in dem die Einhaltung der Grenzen für einen maximalen w/b-Wert (Wasser/Bindemittel-Wert), Mindest-Bindemittelgehalt und teilweise auch Luftporengehalt der EN 206-1 [4] bzw. in Österreich der ÖNORM B 4710-1 [5] in vielen Fällen ausreichen, um den Beton als dauerhaft zu charakterisieren. Neu entwickelte Betone, wie beispielsweise „high performance concrete“ oder Öko-Betone mit reduziertem Klinkergehalt [6], werden mit diesem Konzept demnach nicht erfasst. Nach dem „equivalent concrete performance concept“ (ECPC) hingegen kann die Beständigkeit von neuen Betonen gegenüber aggressiven Umweltbedingungen im Vergleich zu etablierten Betonen nach Norm („Referenzbetone“) direkt geprüft werden, wie es bereits in der Neuausgabe der EN 206-1 [7] vorgesehen ist und in anderen europäischen Ländern schon einige Zeit praktiziert wird, vgl. [3], [8].
Für die leistungsorientierte Bewertung durch das „equivalent performance“ Konzept [9] fehlen laut [10] jedoch in vielen Bereichen noch einschlägig anerkannte Prüfverfahren. Die Eignung von bereits gängigen Verfahren und Tests zu Dauerhaftigkeitsprüfung von Beton muss zunächst auch für Öko-Beton bewiesen werden, um deren Beständigkeit festzustellen und bewerten zu können. Die Entwicklung neuer Prüfverfahren und die Anwendung gezielt ausgewählter mineralogischer, chemischer und mechanischer Methoden zur Untersuchung der zugrundeliegenden Schädigungsmechanismen ist ferner notwendig, um ein besseres Verständnis für die Dauerhaftigkeit von Betonen zu erhalten [10]. Auf diese Untersuchungen aufbauend, sollen „entscheidende Dauerhaftigkeitsindikatoren“ identifiziert werden mit denen die Beständigkeit von neuen Betonen, die ursprünglich nicht der deskriptiven Betonzusammensetzung nach Norm entsprechen, vereinfacht eingeschätzt werden kann.
In diesem Beitrag werden drei potentiell geeignete Prüfverfahren im Sinne des ECPC vorgestellt: (1) beschleunigte Karbonatisierung (engl. ACC-Test), (2) CDF-Test und (3) Auslaugungstest. Durch die Kombination von gängigen, neuen und beschleunigten

Prüfverfahren könnten grundlegende Schädigungsmechanismen an Beton zeitsparend und kosteneffizient identifiziert werden und Dauerhaftigkeitsindikatoren (z.B. Porosität, Permeabilität) für Prognosen definiert werden.

2. Konzept der gleichwertigen Leistungsfähigkeit

In der neuen EN 206-1 ist das ECPC implementiert [7]. Grundlage des ECPC ist der direkte Vergleich von einem Referenzbeton, der für die jeweilige Expositionsklasse die Normvorgaben erfüllt, mit dem neuentwickelten Öko-Beton. Dieses Konzept erlaubt neben der Kombination von einem Zement, gemäß EN 197-1 [11], mit einem oder mehreren Betonzusatzstoffen (nur einem Zusatzstoff des Typs II), auch Abweichungen vom maximal zulässigen w/b-Wert und dem Mindest-Zementgehalt [9]. In der Abb. 1 ist schematisch dargestellt wie die dauerhaftigkeitsrelevanten „direkten“ und „indirekten“ Prüfverfahren auf den Ressourcen effizienten Beton angewendet werden.
Bei den „Indirekten Prüfverfahren“ wird durch s.g. „übergeordnete“ Parameter die die Beständigkeit von Beton untersucht. Zu den „übergeordneten“ Parametern gehören: (i) die Porosität [3], [10], (ii) die Permeabilität (Gas und Wasser) und Porenstruktur [12], (iii) der initiale Kalziumhydroxid Gehalt [10], (iv) der (Chlorid) Ionendiffusionskoeffizient und (v) die Bestimmung der Beton-Durchlässigkeit mittels Messung des elektrischen Widerstands [13].
Die „direkten Prüfverfahren“ simulieren jeweils einen bestimmten Schädigungsprozess und sind somit nur für einzelne Expositionsklassen relevant, wie beispielsweise die Ausbildung von Brüchen und Gefügeschädigungen beim Frost-Tau-Wechsel [2]. Bei den direkten Prüfverfahren wird die Beständigkeit vom Referenz- und Prüfbeton in „Regel konformen“ und in zeitsparenderen „modifizierten“ Prüfverfahren getestet.

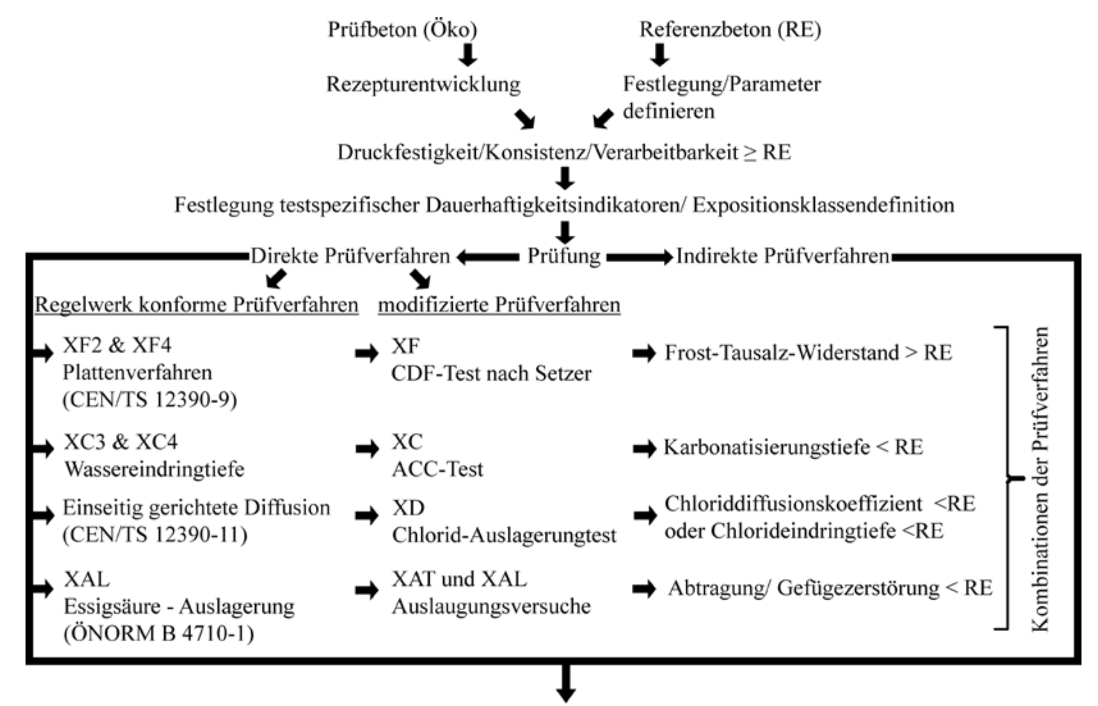


Abb. 1: Ablaufschema für die Bestimmung der Dauerhaftigkeit eines Öko-Betons mittels direkter und indirekter Prüfverfahren.

3. Untersuchte Betone und direkte Prüfverfahren der Dauerhaftigkeit

Derzeit existiert eine Vielzahl von direkten Prüfverfahren zur Bestimmung der Dauerhaftigkeit von Beton. Für die praxisorientierte Beton-Forschung im Bereich der Fertigteilindustrie (z.B. Fertigteil-Beton C 30/37 B7 nach ÖNORM B 4710-1 [5]) und Verkehrsinfrastruktur (z.B. Transportbeton C 25/30 B5 nach ÖNORM B 4710-1 [5]) wurden drei Verfahren ausgewählt, die in den folgenden Kapiteln beschrieben werden: (1) beschleunigte Karbonatisierung, (2) CDF-Test und (3) Auslaugungstest. In den drei Prüfverfahren wurden diverse Referenzbetone und Öko-Betone jeweils nach dem ECPC getestet. Die Rezeptur der verwendeten Betone ist in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Rezepturen der Referenz- (RE) und Öko-Betone. LP = Luftporenbildner.

	Expositionsklassen-Kurzbezeichnung B7 (XC4/XD3/XF4/XA1L/SB)			Expositionsklassen-Kurzbezeichnung B5 (XC4/XD2/XF2/XA1L/SB)						
	RE 1	Öko 1	Öko 2	RE 2	RE 3	Öko 3	Öko 4	Öko 5	Öko 6	Öko 7
	kg/m³	kg/m³	kg/m³	kg/m³	kg/m³	kg/m³	kg/m³	kg/m³	kg/m³	kg/m³
CEM I 52.5R	395,6	304,7	286,6			294,4				
CEM II/A 42,5R				396,5	420,0		297,2	289,7	274,5	356,2
Quarzmehl	49,1		143,3	0,0	47,8			184,3	227,0	137,0
Kalkstein 1	0,0	152,4		0,0	0,0	135,9	137,2			
Kalkstein 2		50,8			0,0			52,7		54,8
Flugasche			47,8						26,4	
Dolomit 1						22,6	22,9			
Fließmittel	3,1	3,3	5,5	2,4	2,0	3,4	4,0	5,7	4,0	4,1
LP	0,6	0,9	1,6	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3
Wasser	167,1	143,8	145,9	188,1	199,9	159,3	161,6	153,5	150,1	167,2
GeK 0,1/0,4	208,2	206,7	222,0	0,0	199,5	0,0	0,0	201,1	201,8	196,1
GeK 0,3/1	323,5	321,2	345,0		310,1			312,5	313,6	304,6
GeK 0/1				453,0		458,9	455,2			
GeK 1/4	551,5	547,7	588,2	696,4	513,8	705,3	699,6	532,9	534,7	519,4
GeK 4/8	313,7	311,5	334,6	332,0	296,5	336,2	333,5	303,1	304,1	295,4
GeK 8/16	315,8	313,6	336,8	347,2	298,5	338,5	335,8	305,2	306,2	297,4
w/b-Wert	0,43	0,48	0,46	0,48	0,48	0,55	0,55	0,55	0,52	0,48

3.1 Beschleunigte Karbonatisierung (ACC-Test)

Für die Untersuchung der Karbonatisierung von Betonen gibt es neben den gängigen Langzeittests auch beschleunigte Prüfverfahren, welche sich durch generell höhere CO_2-Konzentrationen unterscheiden. Bei dem in [14] empfohlenen ACC-Test werden der Öko- und der Referenzbeton in einer Klimakammer bei 20°C, 65% Luftfeuchtigkeit und einer CO_2-Konzentration von 2% gelagert. Nach 28 Tagen werden die Prüfkörper gespalten und die Karbonatisierungstiefe über einen pH-Umschlagspunkt mit einer Indikatorlösung (Phenolphtalein) bestimmt. Um die zeitliche Entwicklung der Karbonatisierung unter einer dauerhaft erhöhten CO_2-Konzentration zu untersuchen, wurden die Betonhälften wieder in die CO_2-Kammer ausgelagert und in regelmäßigen Zeitintervallen auf ihre Karbonatisierungstiefe erneut untersucht.

3.2 Frost- und Frost-Taumittel-Resistenz (CDF-Test)

Für die Bestimmung der Beständigkeit des Betons gegen Frost- und Frost-Taumittel Angriff gibt es zahlreiche, darunter auch normgerechte, Prüfverfahren. Hierzu zählen indirekte Kennwerte wie die Bestimmung der Luftporenkennwert am Festbeton oder direkte Prüfverfahren wie das Platten-, Würfel- oder Balkenverfahren, die zur Prüfung der Oberflächenabwitterung und/oder der inneren Gefügeschädigung herangezogen werden können [15]. Bei sämtlichen direkten Prüfverfahren sind die Parameter des Versuchsablaufs nur sehr ungenau definiert, wodurch die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse oftmals unzureichend ist [16]. Neben den bestehenden Mängeln hinsichtlich der Versuchsanordnung und -durchführung ist der Schädigungsprozess während der Frost-Tausalz-Belastung noch nicht im vollen Umfang geklärt.
Für die zielorientierte und reproduzierbare Dauerhaftigkeitsprüfung nach dem ECPC ist nach vergleichenden Untersuchungen [16] der CDF-Test bestens geeignet. Durch die Berücksichtigung von bekannten physikalischen und chemischen Parametern während des CDF-Tests (engl. Cappillary Suction of De-Icing Solution and Freeze-Thaw Test), konnten die meisten Mängel der anderen Prüfmethoden kompensiert werden, u.a. Temperatureffekte, variable Salzkonzentration, unterschiedliche Anzahl der Frost-Tau-Wechsel. Aufgrund der sehr genauen Prüfbeschreibung und der hohen Präzision wurde der CDF-Test als RILEM Recommendation veröffentlicht [17].
Bei dem CDF-Test unterliegt der Beton einer Beanspruchung durch eine 3%ige NaCl-Lösung. Hierfür wird eine Seite des Probekörpers in Kontakt mit der Salzlösung gebracht und in einem Klimaschrank 28 Frost-Tau-Zyklen von jeweils 12 Stunden bei einer Temperaturschwankung von +20°C bis -20°C ausgesetzt. Die Ermittlung der Frost- und Frost-Taumittel-Beständigkeit eines Betons erfolgt über die Bestimmung der Abwitterungsmasse [17]. Die Ergebnisse der CDF-Tests von diversen Referenz- und Öko-Betonen werden im folgenden Kapitel präsentiert.

3.3 Auslaugungstest (Lösender Angriff)

Der lösende Angriff wurde mittels eines neuentwickelten Durchflussreaktors getestet. In einer Vorkammer wird durch die Einleitung von gasförmigem CO_2 in deionisiertes Wasser der pH-Wert der Lösung auf konstante 4,5 reduziert. Über eine peristaltische Pumpe (konstante Pump- und Durchflussrate) wurde die kalkaggressiver Lösung auf drei Rektionskammern verteilet, in denen sich jeweils der Referenzbeton und zwei der Öko-Betone befanden. Während des Auslaugungstests wurden der pH-Wert und die elektrische Leitfähigkeit kontinuierlich gemessen. In regelmäßigen Zeitintervallen wurden Lösungsproben für chemische Analysen der Haupt- und Spurenkomponenten mittels Ionenchromatografie und Optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv-gekoppeltem Plasma genommen. Nach einer Reaktionszeit von ca. 6 Wochen in der kalkaggressiven Kohlesäure wurden die Feststoffe mittels Röntgendiffraktometrie- und Mikrosonden-Analysen mineralogisch und geochemisch charakterisiert. Parallel zu diesen Experimenten werden derzeit auch normgerechte Auslagerungsversuche in Essigsäure durchgeführt. Es wird gegenwärtig geprüft inwiefern die Verwendung von kalkaggressiver Kohlesäure den Lösenden Angriff forciert.

4. Ergebnisvergleich der Prüfverfahren nach Norm und ECPC

Im folgenden Kapitel werden die Messergebnisse der angewendeten Prüfverfahren, namentlich der ACC-Test, der CDF-Test und der Lösende Angriff, für die in der Tabelle

1 angegebenen Referenz- und Öko-Beton-Rezepturen vergleichend dargestellt. Das Hauptaugenmerk liegt hierbei auf dem direkten Vergleich der Beton-Dauerhaftigkeit von Referenz- und Öko-Betonen gemäß dem Konzept des ECPC.

Karbonatisierung (ACC-Test):
Derzeit wird die infolge der Karbonatisierung auftretende Beton-Korrosion nicht direkt durch ein Prüfverfahren ermittelt, sondern nur näherungsweise über die Dichtigkeit des Betongefüges abgeschätzt. Laut ÖNORM B 4710-1 [5] erfolgt der Test der Dichtigkeit des Betongefüges über die Bestimmung der äquivalenten Wassereindringtiefe. Über die Wassereindringtiefe ist dann eine indirekte, empirische Aussage möglich, ob ein Beton den Expositionsklassen XC3 bzw. XC4 standhält. Dieser Test berücksichtigt die unterschiedlichen physikochemischen Wechselwirkungen im System Bindemittel-CO_2-Wasser nicht, welche durch den ACC-Test vollständig abgedeckt werden.
Aus der Abb. 2 wird ersichtlich, dass die Intensität der Karbonatisierung durch die Kombination zahlreicher Faktoren beeinflusst und kontrolliert wird. Ausschlaggebend sind hier u.a. der karbonatische Anteil in der Betonmischung, die chemische Reaktivität des Bindemittels, sowie die Porosität und Permeabilität des Betons. Diese Parameter haben einen direkten Einfluss auf den Diffusionskoeffizienten für CO_2 in der jeweiligen Beton-Mischung [3], [10]. Gemäß [10] liefert die beschleunigte Karbonatisierung realistische Informationen über die Dauerhaftigkeit, auch im Vergleich mit Langzeit-Prüfverfahren.
Nach [18] zeigen Betone mit einem erhöhten Substitutionsgrad von Kalksteinmehl eine deutlich schlechtere Resistenz gegen Karbonatisierung als Betone mit einem vergleichbaren w/b-Wert und reduziertem Kalksteingehalt. Die Ergebnisse dieser Studie zeigen jedoch eine überwiegend gleichwertige Beständigkeit der Öko-Betone (mit Quarz- und Kalksteinmehl) im Vergleich zum Referenzbeton, auch unter einer deutlich verlängerten und erhöhten Einwirkung von 2% CO_2. Es ist anzumerken, dass die maximale Karbonatisierungstiefe (annährend stationärer Verlauf) bei allen Betonen nach 140 Tagen noch nicht erreicht ist. Dieser Trend verdeutlicht die Bildung einer inaktiven Korrosionszone während des Prüfverfahrens, welche die progressive Eindringung von CO_2 durch Reduzierung der Permeabilität und Porosität verlangsamt [19], [20]. Der ACC-Test liefert somit eine realistischere Einschätzung der Resistenz von Beton gegenüber Karbonatisierung im Vergleich zu dem der Wassereindringtiefe.

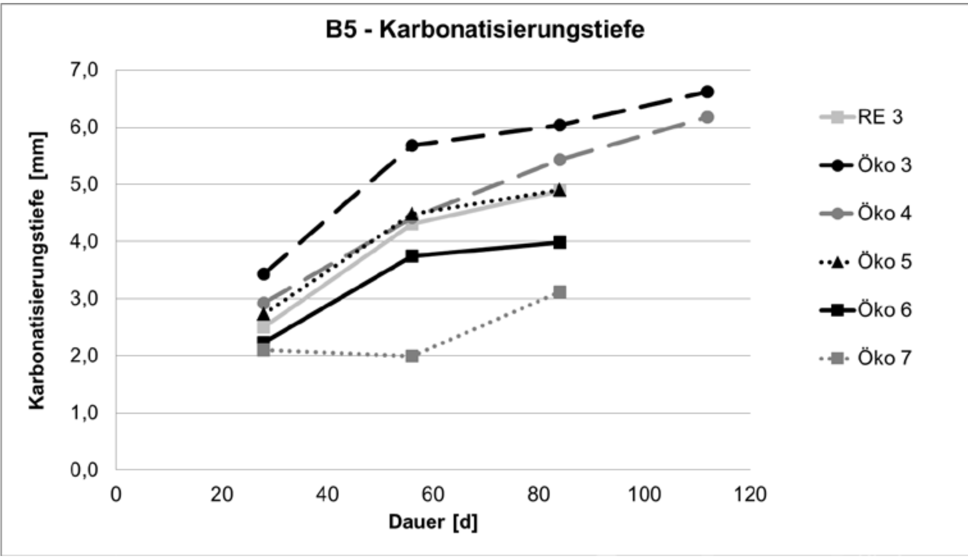


Abb. 2: Zeitintegrierte Karbonatisierungstiefe für unterschiedliche Betone.

CDF-Test:
Für die Bewertung der Eignung des CDF-Tests wurden sämtliche Betonprüfkörper aus der Abb. 3 zusätzlich auch dem etablierten Plattenverfahren nach CEN/TS 12390-9 [15] unterzogen. Es ergab sich eine lineare Korrelation zwischen den Ergebnissen des Plattenverfahrens und denen des CDF-Tests. Somit ist die direkte Vergleichbarkeit der Messergebnisse beider Verfahren unabhängig von der Zusammensetzung des Betons gewährleistet, da die Rezepturen der Öko-Betone auch verschiedene Gesteinsmehle (u.a. Kalkstein, Dolomit, Quarz) und Flugasche berücksichtigen. Somit können auch neu entwickelte Öko-Betone durch den im Vergleich zum Plattenprüfverfahren deutlich beschleunigten CDF-Test im ausreichenden Maße beurteilt werden. Nach 28 Frost-Tau-Wechseln (Abb. 3) liegen die Abwitterungsmassen für den Referenzbeton und für die beiden Öko-Betone deutlich unter dem zulässigen Grenzwert von 1500 g/m².

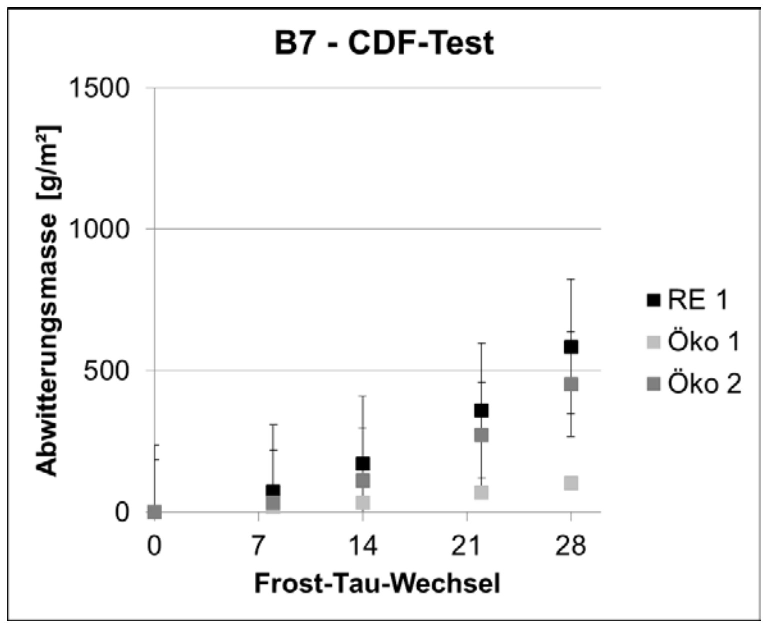


Abb. 3: Beständigkeit unterschiedlicher Betone über 28 Frost-Tau-Wechsel nach dem CDF-Test.

Lösender Angriff:
Nach 6-wöchiger Auslagerung der Betonprüfkörper in kalkaggressiver Kohlensäure bei pH 4.5 wurde für eine erste optische Inspektion die Tiefe der Leachingzone (Zone des Lösenden Angriffs) mittels pH-Umschlagspunkt bestimmt. Aus Abb. wird ersichtlich, dass die beiden kalkreichen Öko-Betone eine ähnlich dünne Korrosionsschicht von ca. <1 mm wie der kalkarme Referenzbeton ausgebildet haben, was deren Beständigkeit gegenüber dem Lösenden Angriff verdeutlicht.
Erste nasschemische und mineralgische Ergebnisse zeigen, dass in den ersten 100 h eine nahezu vollständige Lösung des Bindemittels (vor allem Portlandit) stattfindet, welche insbesondere bei dem Referenzbeton forciert ist und zu der Ausbildung einer mechanisch instabilen Korrosionsschicht führt. Durch die inkongruente Auflösung von C-S-H Phasen und der Ausbildung einer weitestgehend impermeablen Übergangszone (engl. leached layer) wird die progressive Auslaugung des Betongefüges verlangsamt. Der vergleichsweise hohe Kalkgehalt der Öko-Betone fungiert hier zusätzlich als pH-Puffer, wodurch der Lösende Angriff in der Initialphase gehemmt wird. Folglich zeigt der Öko-Beton mit 40% Substitution von Zement durch Kalkstein (Öko 1 in Abb. 4) eine

verbesserte oder gleichwertige Performance im Vergleich zu dem Referenzbeton ohne jeglichen Kalksteinzusatz (RE 1 in Abb. 4). Weiterführende Untersuchungen mit dem in der ÖNORM B 4710-1 [5] verankertem Angriff durch Essigsäure über 21 Tage werden die unmittelbare Vergleichbarkeit der beiden Prüfverfahren evaluieren.

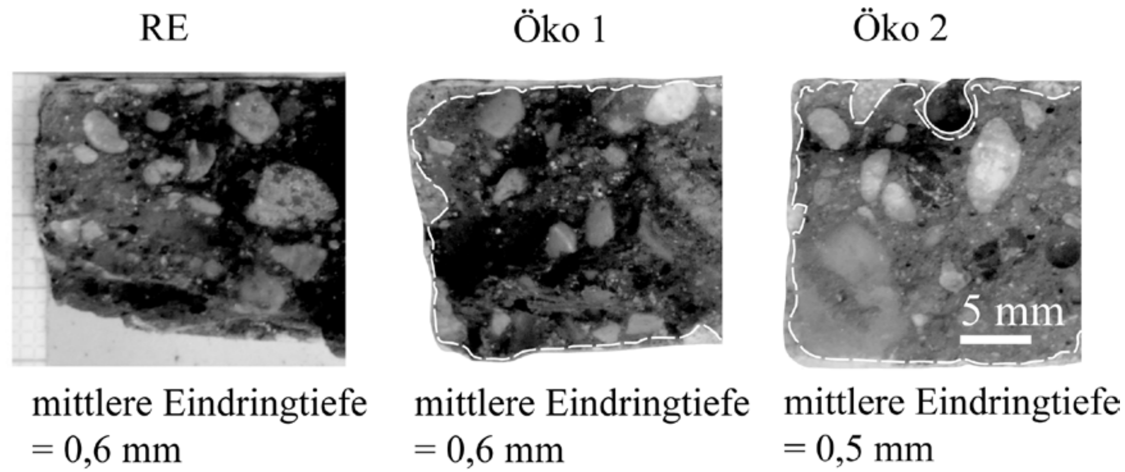


Abb. 4: Ergebnis der optischen Inspektion der Betonprüfkörper nach 6-wöchiger Auslagerung in kalkaggressiver Kohlensure. Die mittlere Eindringtiefe des Lösenden Angriffs wurde über den pH-Umschlagspunkt verifiziert und ist für die gezeigten Betone in ähnlicher Größenordnung.

5. Zusammenfassung

Im Rahmen des „equivalent concrete performance concept“ (ECPC) wurden in dieser Studie drei direkte Prüfverfahren zur realistischen Bewertung der Dauerhaftigkeit und der Schädigungsprozesse von nach ÖNORM B 4710-1 [5] zusammengesetzten Referenzbetonen (B7 Fertigteilbeton, B5 Transportbeton) und neu entwickelten, Portlandzement reduzierten Öko-Betonen angewandt. Die ressourcen- und zeitoptimierten Prüfverfahren beinhalten den (1) Test auf Resistenz gegenüber der Karbonatisierung (ACC-Test), (2) die Bewertung des physikalischen Widerstandes über 28 Frost-Tau-Wechsel (CDF-Test) und (3) die chemische Beständigkeit von Beton gegenüber dem Lösenden Angriff durch kalkaggressive Kohlensäure.
Die Anwendbarkeit und Eignung der neu entwickelten bzw. optimierten Prüfverfahren wird durch den Vergleich der Beton-Performance mit gängigen Prüfverfahren nach Norm bzw. Regelwerken gezeigt. Es zeigt sich, dass sich die genannten Testverfahren gut für eine leistungsorientierte Bewertung der Öko-Betone nach dem ECPC eignen. Die Öko-Betone weisen eine gleichwertige oder z.T. deutlich verbesserte Performance als Referenzbetone, in Hinblick auf die Dauerhaftigkeitseigenschaften, auf.

Literatur

[1] Juhart, J., David, G.A., Nickel, C., Fischer, G., Mittermayr, F., Tritthart, J.: Ökologische Optimierung von Beton mit inerten Mikro- und Eco-Füllern, IBAUSIL 2015
[2] Folić, R.: Durability design of concrete structures – Part 1: Analysis fundamentals, Architecture and Civil Engineering, vol. 7 (2009) N° 1, S. 1 – 18
[3] Younsi, A., Turcry, P., Rozière, E., Aït-Mokhtar, A., Loukili, A.: Performance-based design and carbonation of concrete with fly ash content, Cement & Concrete Composites (2011) vol. 33, S. 993 – 1000
[4] EN 206-1: Beton - Teil 1: Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität, 2001
[5] B 4710-1: Beton - Teil 1: Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität, 2007
[6] Juhart, J., Tritthart, J.: Betontechnologische Methoden zur Klinkerreduktion im Beton, in: Tagungsband des 1. Grazer Betonkolloquiums, TU Graz, S. 187-192, 27./28.09.2012
[7] ÖNORM EN 206-1: Beton: Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität, 2014
[8] Lichtmann, M. & van der Wegen, G.: Attest-beton – Ein alternatives Betonkonzept, beton, vol. 64 (2014) H.3, S. 74 – 81
[9] Breitenbücher, R.: Die neue EN 206 -Auswirkungen auf die Anwendung in Deutschland, beton, vol. 64 (2014) H.3, S. 68 – 71
[10] Rozière, E., Loukili, A., Cussigh, F.: A performance based approach for durability of concrete exposed to carbonation, Construction and Building Materials, vol. 23 (2009) S. 190 – 199
[11] ÖNORM EN 197-1: Zement – Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement, 2011
[12] Baroghel-Bouny, V., Nguyen, T.Q., Dangla, P.: Assessment and prediction of RC structure service life by means of durability indicators and physical/chemical models, Cement & Concrete Composites, vol. 31 (2009) S. 522 – 534
[13] Baroghel-Bouny, V., Kinomura, K., Thiery, M., Moscardelli, S.: Easy assessment of durability indicators for service life prediction or quality control of concretes with high volumes of supplementary cementitious materials, Cement & Concrete Composites, vol. 33 (2011) S. 832 – 847
[14] Fib Bulletin 34: Model Code for Service Life Design, prepared by fib Task Group 5.6, 2006
[15] CEN/TS 12390-9: Prüfung von Festbeton – Teil 9: Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand – Abwitterung, 2006
[16] Stark, J. & Wicht, B.: Dauerhaftigkeit von beton: der Baustoff als Werkstoff, Hrsg. Vom F.-A.-Finger-Institut für Baustoffkunde der Bauhaus-Universität Weimar, Springer Basel AG, 2001
[17] Setzer, M.J., Fagerlund, G., Janssen, D.J.: CDF-Test – Prüfverfahren des Frost-Tau-Widerstands von Beton – Prüfung mit Taumittel-Lösung (CDF), RILEM Recommendation, Beton + Fertigteil-Technik, 1997
[18] Tsivilis, S., Chaniotakis, E., Kakali, G., Batis, G.: An analysis of the properties of Portland limestone cements and concrete; Cement Concrete Compos, 24 (3–4) (2002) S. 371–378
[19] Song, H.W., Kwon, S.J.: Permeability characteristics of carbonated concrete considering capillary pore structure; Cement Concrete Res, vol. 37 (6) (2007) S. 909–915
[20] Claisse, P.A., El-Sayad, H., Shaaban, I.G.: Permeability and pore volume of carbonated concrete; Aci Mater J, vol. 96 (3) (1999) S. 378–381

Ansprechpartner/ Autors:

Claudia Nickel Claudia.nickel@tugraz.at
Technische Universität Graz, Institut für Materialprüfung und Baustofftechnologie
Inffeldgasse 24
A-8010 Graz

Remus, R., Gebauer, G., Winzer, R., Albert, M.

Dauerhaftigkeit von Beton in Lausitzer Tagebauseen – Sachstandsbericht nach 24 Monaten Auslagerung

1. Einleitung

Im Lausitzer Braunkohlerevier entsteht zurzeit die größte künstliche Seenkette Europas. Durch die damit verbundene Flutung der Tagebaurestlöcher entstehen Gewässer mit sehr niedrigen pH-Werten und hohen Konzentrationen an betonschädigenden Ionen. Im Zuge der wirtschaftlichen und touristischen Erschließung des gesamten Seenkomplexes ist es notwendig, die Auswirkung derart stark angreifender Medien auf den Baustoff Beton zu betrachten. Zu diesem Zweck wurden Untersuchungen zur Beständigkeit verschiedener Betone in Lausitzer Tagebauseen durchgeführt. Um die Auswirkungen in-situ zu bewerten, wurden Betonprobekörper hergestellt und in zwei Tagebauseen ausgelagert, welche sich unter anderem in der Stärke des chemischen Angriffs unterscheiden. Es wurde ein See mit mäßigen sowie ein See mit einem starken chemischen Angriff gewählt. Die darin gelösten betonschädigenden Ionen sind qualitativ weitestgehend gleich, es liegen jedoch unterschiedlich hohe Konzentrationen vor.

2. Hintergrund

Infolge von Tagebauaktivitäten kam bzw. kommt es in verschiedenen Regionen Deutschlands zu teilweise stark versauerten Böden und Gewässern. Damit einher gehen sehr niedrige pH- Werte, hohe Konzentrationen an betonschädigenden Sulfaten (SO_4^{2-}) und anderen Verbindungen, woraus ein z. T. starker chemischer Angriff auf Beton folgen kann.
Maßgebliche Ursache ist häufig die Pyritoxidation, derer die Umwandlung von Eisendisulfid (FeS_2) zu Eisenhydroxid ($Fe(OH)_x$) und Schwefelsäure (H_2SO_4) zugrunde liegt. Dies führt zu einer drastischen Absenkung des pH-Wertes. Ab pH-Werten kleiner 3,5 wird die Fe(II)-Oxidation stark mikrobiell katalysiert, wobei sich die chemische Oxidation verlangsamt. Eine Beschreibung der Prozesse findet sich unter anderem in [1-4]. Wesentliche Untersuchungen zu Betonen in pyritsauren Böden wurden unter anderem in [5-7] sowie ausführlich in [8] beschrieben, wobei ausschließlich stationäre Zustände betrachtet werden. Ein derartiger chemischer Angriff liegt unter anderem bei der Bebauung von sanierten Tagebaugebieten vor. Im vorliegenden Beitrag sind auszugsweise die Ergebnisse der Auslagerung von verschiedenen Betonen nach insgesamt 24 Monaten in 2 verschiedene Lausitzer Tagebauseen unter dynamisch-abrasiven Bedingungen aufgeführt.

Tab. 1: Betonrelevante Kennwerte der Auslagerungsgewässer

Kennwert	Konzentration	
	Partwitzer Seen	Geierswalder See
pH- Wert	2,5 … 3,0	4,5 … 5,0
Sulfat (SO_4^{2-})	900 – 1100 mg/l	300 mg/l
Magnesium (Mg^-)	35 mg/l	15 mg/l
Eisen(ges)	10 – 30 mg/l	-

Vereinzelte analytische Untersuchungen wurden zusätzlich an Proben nach 36-monatiger Auslagerung durchgeführt. Aufgrund der sehr begrenzten Informationen zum Betonangriff unter diesen Bedingungen wurde in den Untersuchungen angestrebt, ein breites Feld an Betonzusammensetzungen abzudecken.

3. Materialien und Methoden

3.1. Auslagerungsgewässer

Die Auslagerungsgewässer liegen im Lausitzer Seenland an der Landesgrenze von Brandenburg und Sachsen, nahe Senftenberg. Es wurden zwei verschiedene Lausitzer Seen gewählt, die zum Beginn der Auslagerungen saure Bedingungen aufwiesen. Im Partwitzer See herrscht ein stark saures, eisen- und sulfatreiches Milieu. Im zweiten Auslagerungsgewässer, dem Geierswalder See, überwiegt ein milderes Milieu mit moderaten Sulfatkonzentrationen. In Tabelle 1 sind wesentliche Parameter der Seen dargestellt. Im Partwitzer See wurden zusätzliche Magnesiumkonzentrationen von durchschnittlich 35 mg/l gemessen. In [9] wurde festgestellt das geringe Magnesiumkonzentrationen unter Umständen einen Sulfatangriff auf Beton verstärken können.

Tab.2: Chemische Zusammensetzung der untersuchten Zemente

Zement	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	K_2O (ges)	Na_2O (ges)	SO_3	LOI
CEM I	19,7	4,1	6,7	63,3	0,8	0,2	0,6	0,1	2,1	2,7
CEM III	29,3	7,8	0,9	53,3	3,3	0,9	0,6	0,3	1,4	1,47
CEM II-V	30,0	9,2	3,9	48,2	1,6	0,4	1,5	0,3	2,5	0,8
CEM II-S	24,3	6,9	1,5	57,4	2,7	0,5	0,7	0,2	2,7	2,4

3.2. Betonzusammensetzungen

Im vorliegenden Beitrag werden 2 verschiedene Betone vorgestellt, die jeweils mit 4 verschiedenen Zementen hergestellt wurden (= 8 Betonrezepturen). Dabei wurde der Fließmittelgehalt (Basis PCE) so gewählt, dass die gleiche Konsistenz (Ausbreitmaß) erreicht wurde. Es wurde ein Portlandzement CEM I 42,5 R-SR0/NA (CEM I), ein Hüttensandzement CEM III/A 52,5 R-SR/NA (CEM III), ein Portlandflugaschezement CEM II/B-V 42,5 N (CEM II-V) sowie ein Portlandhüttenzement CEM II/B-S 32,5 R (CEM II-S) verwendet. Die chemischen Zementzusammensetzungen sind in Tabelle 2 dargestellt. Es wurden Betone mit 2 verschiedenen w/z- Werten hergestellt. Die Kennwerte der Betone sind in Tabelle 3 dargestellt. Verwentet wurde ein Sand 0/2 sowie ein Rundkies 2/8 (beide Koschendorf). Die Biegezug- und Druckfestigkeiten wurden nach 56-tägiger Wasserlagerung am Prisma 4 x 4 x 16 cm³ bzw. am Würfel 4 x 4 x 4 cm³ bestimmt. Nach 56 Tagen Wasserlagerung lagerten die Betone nochmals 21 Tage an der Luft (20°C). Die lange Vorlagerung diente dem Zweck, die latent-hydraulischen oder puzzolanischen Bestandteile ausreichend hydratisieren zu lassen. Nach dieser Vorlagerung wurden die Betone in allseitig umströmten Edelstahlkörben in 2,50m Wassertiefe befestigt und bis zum Entnahmetermin nach 6, 12 bzw. 24 Monaten unter Wasser belassen.

Tab.3: Betonzusammensetzung und -druckfestigkeiten

Beton	w/z- Wert	Zementgehalt	$f_{c,56d}$ [N/mm²]	$f_{cd,56d}$ [N/mm²]
CEM I-050	0,50	320 kg/m³	77,8	8,3
CEM III-050			77,8	12,1
CEM II-V-050			63,2	8,4
CEM II-S-050			77,5	9,4
CEM I-040	0,40	360 kg/m³	81,6	8,7
CEM III-040			103,0	11,1
CEM II-V-040			85,1	9,4
CEM II-S-040			81,8	9,8

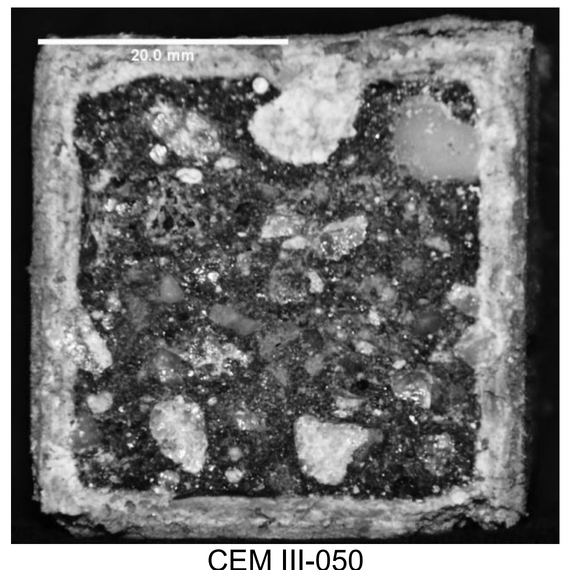
3.3. Methoden

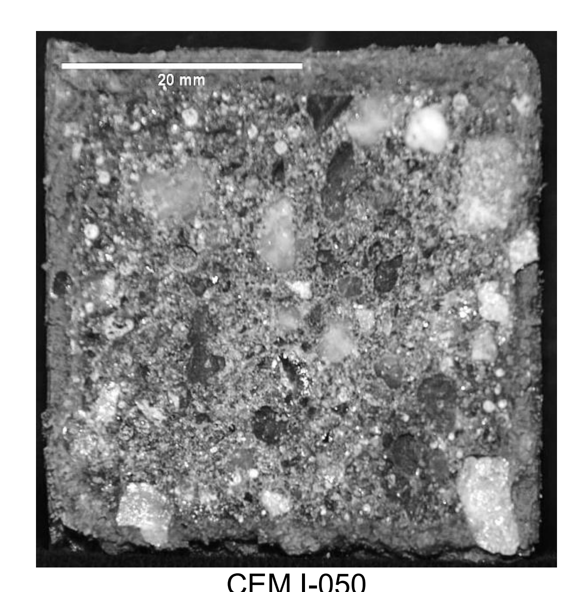
Die Neutralisationstiefe wurde am Querschnitt des Betonprismas nach Biegezugprüfung gemessen. Als Indikatorlösung wurde eine 1%-ige Phenolphthaleinlösung verwendet. Der dynamische E-Modul wurde mittels Impulsresonanzmessung nach einmaliger Anregung in longitudinaler Richtung aus der Laufzeit ermittelt. Die Berechnung erfolgte nach dem Heft 422 des DAfStb an jeweils 3 Betonprismen aus der Seelagerung sowie als Referenz an 3 Proben der Laborlagerung gleichen Alters.
Mit Hilfe von lichtmikroskopischen Untersuchungen an gebrochenen Betonprismen und Dünnschliffen sollten Veränderungen in der Wasserkontaktzone der Betone untersucht werden. Um bei der Herstellung der Dünnschliffe keine lockeren Bestandteile zu lösen, wurde der geschädigte Rand vor dem Schneiden mit Harz getränkt. Um eventuell gebildete wasserlösliche Verbindungen nicht auszuwaschen, wurde als Kühlmittel zum Schleifen und Schneiden Petroleum verwendet. Im Bereich der analytischen Verfahren wurden im Wesentlichen die Rasterelektronenmikroskopie (REM) mit gekoppelter energiedispersiver Röntgenspektrometrie (EDX) sowie an ausgewählten Proben die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) und die Röntgendiffraktometrie (XRD) verwendet.

4. Untersuchungsergebnisse und Diskussion

Bereits nach kurzer Zeit (6 Monate) zeigten sich Verfärbungen und Schäden an der Betonrandzone. Es wurde für alle Proben eine unterschiedlich starke Rotbraunfärbung der Betonrandzone festgestellt. Dabei kam es in Abhängigkeit der Zementart zur unterschiedlichen Ausbildung des Randbereiches. Es konnte bei dem Hüttensandzementbeton CEM III-050 eine ausgeprägte Schichtung festgestellt werden, während der Portlandzementbeton gleicher Zusammensetzung CEM I-050 keinerlei Schichtungen aufwies (siehe Abbildung 1).

Bei optischer Begutachtung der anderen Proben konnte die Schichtung auf die Betone mit hüttensandhaltigen Zementen eingegrenzt werden. Die Unterschiede in der visuellen Erscheinung der ausgelagerten Betone zeigten sich nur geringfügig in tatsächlichen Neutralisationstiefen. Zwischen Betonen mit w/z-Wert 0,50 (Abbildung 2 links) sind nur geringe Unterschiede festzustellen. Tendenziell zeigt sich, dass der hüttensandreichere Beton (CEM III-050) eine geringfügig höhere Neutralisationstiefe aufweist, im Vergleich zu den anderen untersuchten Betonen.
Die Betone mit einem w/z-Wert von 0,40 (Abbildung 2 rechts) zeigen ähnliche Resultate Eine leichte Verringerung der Neutralisationstiefe zeigt sich bei dem Beton



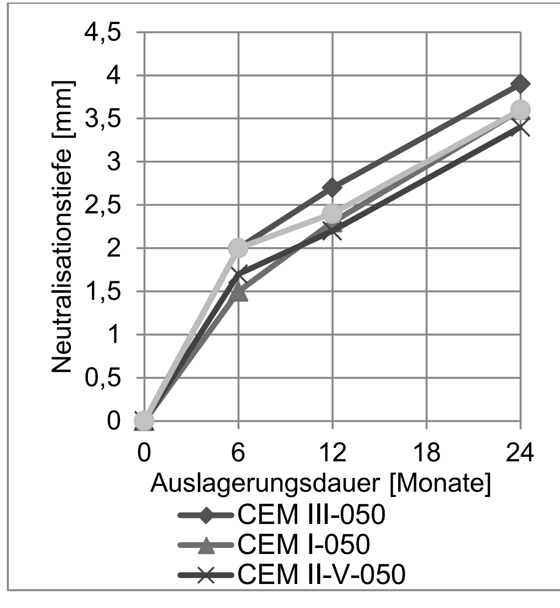


CEM III-050
Neutralisationstiefe: 3,9 mm

CEM I-050
Neutralisationstiefe: 3,6 mm

Abb.1: Vergleich Randzonenausbildung Hüttensandzementbeton (links) Portlandzementbeton (rechts) nach 24 Monaten Auslagerung im Partwitzer See

CEM III-050. Bei beiden w/z-Werten ist tendenziell eine leichte Abschwächung des Anstiegs der Kurven nach 6 Monaten Auslagerung zu sehen. Nach Auslagerung im Geierswalder See (pH = 4,5) zeigt sich kein derartiges Bild. Die Messung der Neutralisationstiefe nach 24 Monaten zeigte keine relevanten Schädigungstiefen (< 1mm), eine Charakterisierung kann aufgrund der geringen Neutralisationstiefen nicht vorgenommen werden.
Anhand des E-Moduls kann aufgezeigt werden, was sich mit der Messung der Neutralisationstiefen deckt, dass keine signifikanten Unterschiede zwischen den betrachteten Betonen bestehen.



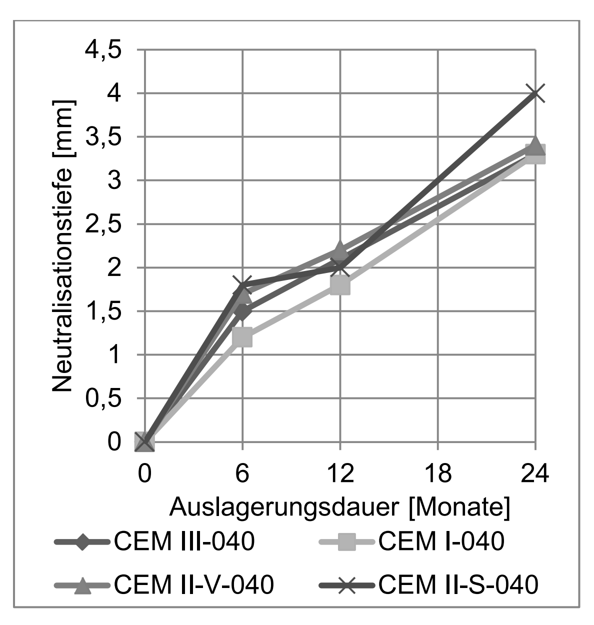
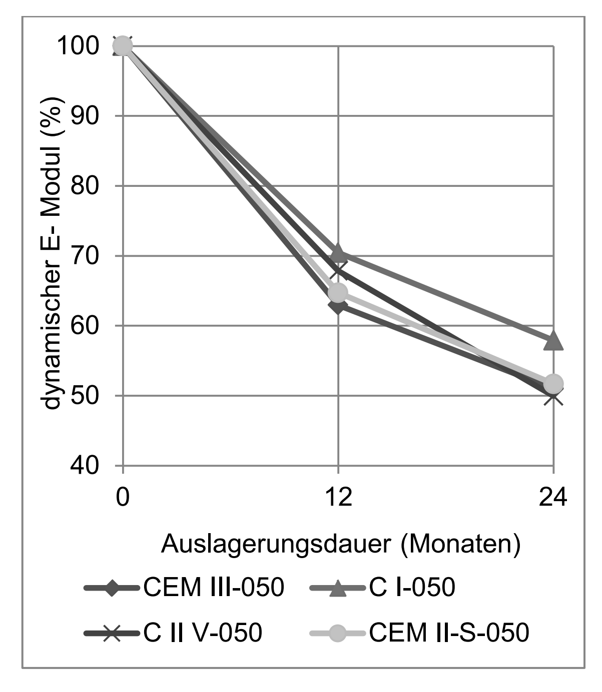


Abb. 2: Mittlere Neutralisationstiefe nach 6, 12 und 24 Monaten Auslagerung der Betone mit w/z-Wert = 0,50 (links) sowie w/z-Wert = 0,40 (rechts)



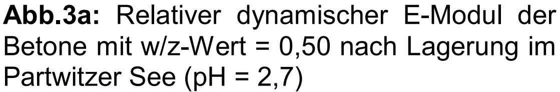


Abb.3a: Relativer dynamischer E-Modul der Betone mit w/z-Wert = 0,50 nach Lagerung im Partwitzer See (pH = 2,7)

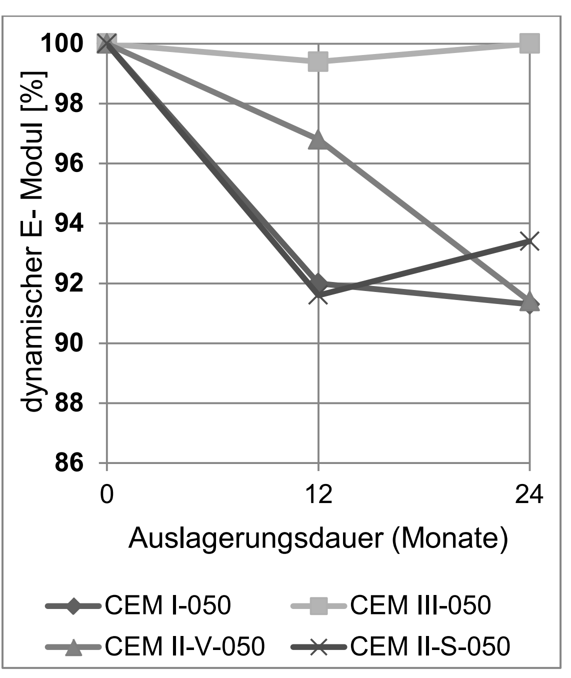


Abb.3b: Relativer dynamischer E-Modul der Betone mit w/z-Wert = 0,50 nach Lagerung im Geierswalder See (pH = 4,5)

Bei den im Partwitzer See ausgelagerten Betonen mit einem w/z-Wert = 0,50 (siehe Abbildung 3a) zeigte der Portlandzementbeton (CEM I-050) nach 24 Monaten Auslagerung den geringsten Abfall. Zwischen den anderen Betonen lassen sich keine Differenzierungen vornehmen. Eine Verringerung des w/z-Wertes auf 0,40 (nicht dargestellt) zeigt bei allen untersuchten Betonen einen etwas geringeren Abfall des E-Moduls, jedoch ist auch hier keine eindeutige Differenzierung hinsichtlich der Performance einzelner Betonrezepturen möglich.
Deutlichere Unterschiede sind bei den Betonen nach Auslagerung im Geierswalder See zu erkennen. Hierbei zeigt sich, dass der Hüttensandzementbeton CEM III-050 die höchste Beständigkeit aufwies und nach 24 Monaten praktisch keinen Abfall des dynamischen E-Moduls verzeichnete (Abbildung 3b). Darüber hinaus tritt nach 12 Monaten Lagerung sogar eine leichte Erhöhung des ermittelten E-Moduls auf. Das Gleiche lässt sich für den hüttensandhaltigen Beton CEM II-S-050 beobachten. Die beiden anderen Betone (CEM I-050, CEM II-V-050) weisen mit einem relativen dynamischen E-Modul von rund 92% etwa den gleichen Abfall auf.
Bei den Betonen mit einem w/z-Wert = 0,40 zeigen sich tendenziell ähnliche

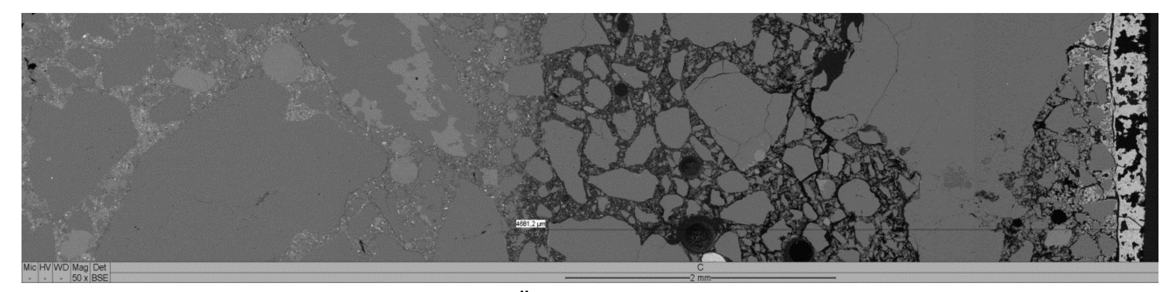


Abb.4: Portlandzementbeton CEM I-050. Äußere Randzone des Betons bei 50-facher Vergrößerung. Wasserkontaktseite rechts im Bild. Auslaugungstiefe circa 4,6 mm.

Ergebnisse (nicht dargestellt). Die Unterschiede zwischen den einzelnen Betonen fallen jedoch geringer aus.
Die Auswertung der Elementverteilung der Randzone mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (nicht dargestellt) ergab, dass nach 24- monatiger Auslagerung im Partwitzer See (pH = 2,7) eine vollständige Calciumauslaugung im äußeren Randbereich stattgefunden hat. Entgegengesetzt dazu bildete sich ein zum Betoninneren abnehmender Eisengradient aus. Nach 36 Monaten Auslagerung im Partwitzer See wurden REM Untersuchungen an Anschliffen angestellt um die Struktur und die Zusammensetzung der Randzone zu charakterisieren. Die Auswertung der Proben CEM I-050 und CEM III-050 ergab eine ausgeprägte Zonierung der äußeren Betonrandzone (siehe Abbildung 4). In Bereichen ab 4 - 5 mm von der Außenkante nimmt die Dichtigkeit des Gefüges zu. EDX Messungen zeigen, dass der Calciumgehalt in Bereichen > 5 mm wieder das Niveau einer intakten Zementsteinmatrix erreicht. Diese Beobachtung korreliert gut mit den Messungen der Neutralisationstiefe (Phenolphtaleintest). Abbildung 5a zeigt die Ausbildung eines rund 200 µm starken dichten Belages an der Kontaktzone Wasser/Beton, der sich ausschließlich aus Schwefel, Eisen und Sauerstoff zusammensetzt. Auf diesen folgt, ohne weiteren Haftverbund, die stark gelockerte Betonmatrix. Die intensive Calciumauslaugung im äußeren Randbereich (< 5 mm von der Außenkante) führt zum völligen Festigkeitsverlust.

Im nicht neutralisierten Bereichen > 5 mm des Beton CEM I-050, kommt es zu einer intensiven Ettringit- und Gipsbildung in Poren und um die Gesteinskörnung bis in den Betonkern (20mm, Abbildung 5b). Eine derartig starke Sulfatschädigung wurde beim CEM III-050 nicht beobachtet.

5. Zusammenfassung

Die beschriebenen Untersuchungen an unterschiedlich zusammengesetzten Betonen dienen der Beurteilung der Beständigkeit in ausgewählten Gewässern des Lausitzer Tagebaureviers. Die Untersuchungen zeigen auf, dass die unterschiedliche

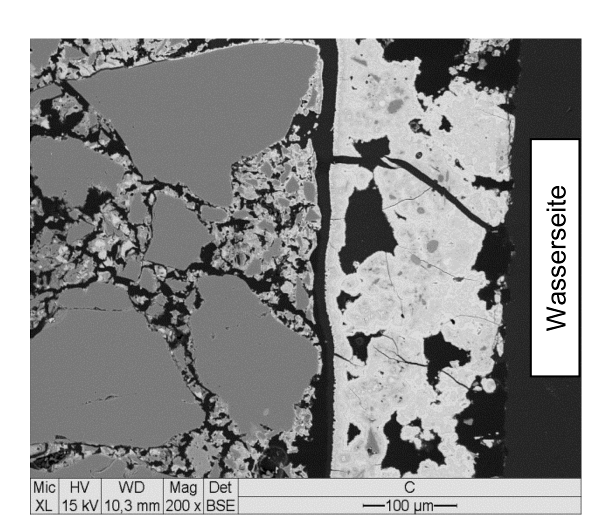


Abb.5a: Kontaktzone Wasser/Beton Probe CEM I-050 bei 200-facher Vergrößerung. Ausbildung eines dichten Belages ohne Haftverbund zum stark gelockerten Betongefüge

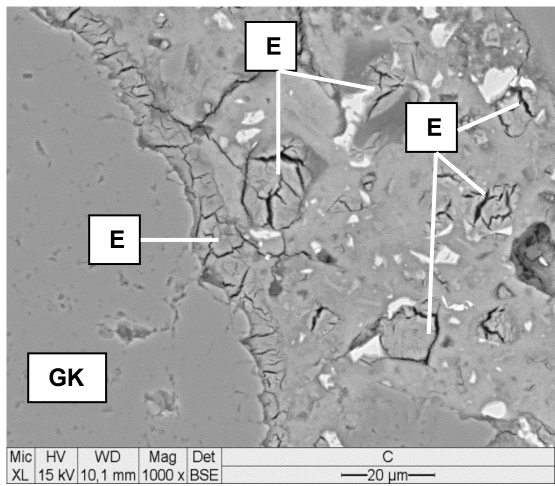


Abb.5b: Betongefüge im nicht neutralisierten Bereich der Probe CEM I-050. Starke Ettringitbildung (E) in Poren und um Gesteinskörnung (GK) bis zum Betonkern (20 mm Tiefe).

Wasserqualität verschieden starke Schädigungen an den Betonen hervorruft. Die Ergebnisse sind nachfolgend noch einmal kurz zusammenfasst.
Die Untersuchungsergebnisse der Auslagerung im Geierswalder See (ein See mit pH-Werten im Expositionsklassenbereich XA2 – XA3 sowie Sulfatkonzentrationen im Bereich von XA1) zeigen, dass die Betone bezogen auf eine 24-monatige Auslagerung eine gute Beständigkeit aufweisen. Für die CEM III-Betone ist kein Abfall des dynamischen E-Moduls nach 24 Monaten zu verzeichnen. Die Portlandzementbetone CEM I-050 und CEM I-040 sowie die vergleichbaren Betone mit Portlandhüttenzement und Portlandflugaschezement zeigen ebenfalls gute Beständigkeiten, jedoch ohne signifikante Performanceunterschiede. Somit scheint der Einfluss der Zementart hier nur eine untergeordnete Rolle zu spielen.
Die Untersuchungsergebnisse der 24-monatigen Auslagerung im Partwitzer See (mit pH-Werten zwischen 2,5 und 3,0 außerhalb einer möglichen Einordnung in XA-Expositionsklassen; mittlere Sulfat-, Eisen- und geringe Magnesiumkonzentration) zeigen eine starke Schädigung aller Betone. Unterschiede zwischen den Betonrezepturen bezüglich der Widerstandsfähigkeit, konnten nur in geringem Maße festgestellt werden.
Die Ergebnisse der im Partwitzer See gelagerten Betonproben schließen nicht aus, dass neben dem chemischen Angriff zusätzlich mikrobiologische Prozesse Einfluss auf den Schädigungsverlauf nehmen. Der Einfluss der Mikroorganismen auf den Schädigungsverlauf soll im nächsten Projektabschnitt intensiver untersucht werden.

Literaturangaben

[1] Geller, W., Klapper, H. u. Salomons, W.: Acidic Mining Lakes. Acid Mine Drainage, Limnology and Reclamation. Environmental Science. Berlin, Heidelberg: Springer 1998

[2] Meier, J.: Untersuchungen zum mikrobiellen Schwefelkreislauf in sauren Tagebau-Restseen der Niederlausitz (Brandenburg). Univ., Diss.--Bonn, 2001. UFZ-Bericht, Bd. 2001,21. UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH 2001

[3] Nixdorf, B.: Braunkohletagebauseen in Deutschland. Gegenwärtiger Kenntnisstand über wasserwirtschaftliche Belange von Braunkohletagebaurestlöchern. UFZ-Bericht, Bd. 00,146. Bad Saarow: Brandenburg. Techn. Univ. Cottbus Lehrstuhl Gewässerschutz 2000

[4] Steinberg, C., Fyson, A. u. Nixdorf, B.: Extrem saure Seen in Deutschland. Biologie in unserer Zeit 29 (1999) 2, S. 98–109

[5] Breitenbücher, R., Wisotzky, F., Eisenberg, V. u. Siebert, B.: Betonangriff in eisendisulfidhaltigen Böden. Beton- und Stahlbetonbau 104 (2009) 5, S. 289–301

[6] Siebert, B. u. Breitenbücher, R.: Concrete corrosion caused by oxidizing pyrites in the soil; part 1 | Betonkorrosion durch oxidierenden Pyrit im Baugrund; Teil 1. Cement International 9 (2011) 1, S. 66–79

[7] Siebert, B. u. Breitenbücher, R.: Concrete corrosion caused by oxidizing pyrites in the soil; part 2 | Betonkorrosion durch oxidierenden Pyrit im Baugrund; Teil 2. Cement International 9 (2011) 3, S. 64–77

[8] Siebert, B.: Betonkorrosion infolge kombinierten Säure-Sulfat-Angriffs bei Oxidation von Eisendisulfiden im Baugrund. Univ., Diss.--Bochum, 2009. Schriftenreihe des Instituts für Konstruktiven Ingenieurbau, 2010, 2. Aachen: Shaker 2010

[9] Müller, M., Ludwig, H.-M.: Sulfatangriff magnesiumhaltiger Wässer auf Mörtel unterschiedlicher Zusammensetzung. In: Ibausil. 18. Internationale Baustofftagung Weimar, 2012

Autoren:

Ricardo Remus, M.Sc. ricardo.remus@uni-weimar.de
Bauhaus-Universität Weimar
Coudraystr. 11
99421 Weimar

Prof. Dr. rer. nat. Gert Gebauer gert.gebauer@b-tu.de
BTU Cottbus – Senftenberg
Lipezker Straße 47
03048 Cottbus

Dr. Ing. Reinhard Winzer winzer.reinhard@dyckerhoff.com
Dipl. Min. Miriam Albert albert.miriam@dyckerhoff.com
Dyckerhoff GmbH
Biebricher Straße 69
65203 Wiesbaden

Tolmachov S.N.

Research of Road Concrete Stability under Frosty-salt Influence

The article shows results of investigations of microscopy and exploitation properties under simultaneous action of negative temperatures and salts solutions on structure and durability of road cement concrete. Principal cause of destructive action is an appearance and development of cracks in concrete. It is possible to explain appearance of cracks with a simultaneous action of three factors of pressure. The first is a pressure of ice, the second is a pressure of water solutions of salts and the third – a pressure of salts crystallizing in voids and capillaries. It is ascertained that at first the cracks occur on the inside walls of the voids. Further cracks growth from the voids and become a mortar stone. Such simultaneous action of three factors is more destroying, than the action of negative temperatures only. Moreover this point of view explains the reason of essential increase of concrete durability in time of frosty-salt influence.

1. Introduction.

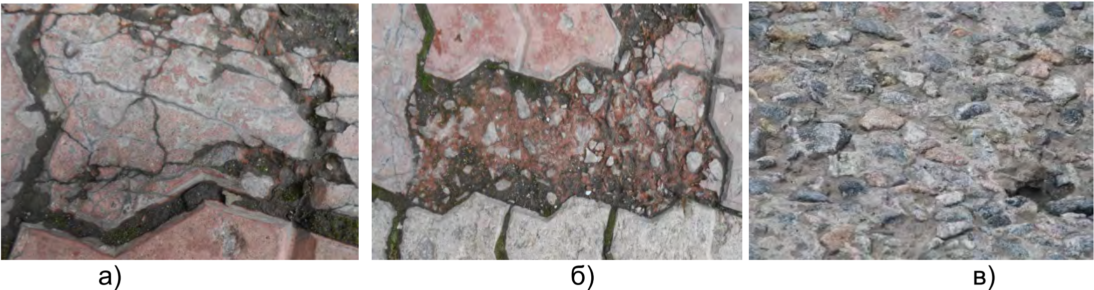
V.I. Babushkin [1] drew attention to the complexity of the mechanisms of frost destruction of concrete under the of negative temperatures and corrosive fluids. Such influence on the cement stone and concrete is accompanied with the development of thermal stress, hydraulic, osmotic pressure and crystallization. By analyzing the combined effect of negative temperatures and sea water containing large amounts of salt on the cement concrete, M. Moukwa has shown that the destruction of the concrete passes through three stages [2]:

- the first stage: the increase of strength and decrease of deformability properties;
- the second stage: reduction of freeze-thaw resistance, without changing concrete strength;
- the third stage: a sharp decline of strength, increase of water uptake, reducing freeze-thaw resistance.

It is known that the simultaneous influence of water and negative temperatures on concrete accelerates its destruction. In the process of freezing and thawing in the structure of mortar stone and in the zone of its contact with an aggregate microcracks, appear and some water fall into them. As a result, the structural connections in the concrete are destroyed. This is especially dangerous for the top layer of concrete in which these processes take place in the first turn. In traffic the top layer of concrete is destroyed with surface abrasion. The penetration of the liquid into the surface of the road depends not only from properties of concrete, but also from the properties of the fluid itself. Solutions of anti-glaze ice materials contain various salts, which lower the temperature of ice point of water. Therefore, the mechanism of the frost-salt demolition of concrete must be different from the frost one. The process of destruction of concrete pavement will be accelerated and it can increase wear. Therefore, the main destruction of concrete pavement is: cracking, layer wearing, surface abrasion, chopping of concrete plates edges (Fig. 1). This confirms that the weakest area of concrete is its surface coat.

2. Experimental Program
2.1. Raw Materials

For research were used: cement PC I-500 – 380 kg/m^3 quartz sand 0,071-2.5 mm – 600 kg/m^3, crushed granite 5-10 mm – 760 kg/m^3 and 10-20 mm – 500 kg/m^3, water – 142 l/m^3, superplasticizer Fm21 by BASF, Germany 2,66 kg/m^3. Cone test of the concrete mix consisted of 4 cm. Freeze-thaw test were carried out according to the accelerated procedure (freezing at -50 ± 5 °C, thawing at +18 ± 2 °C in water or an aqueous solution of 5% NaCl). The concrete mixture 1 were frozen and thawed in water, the concrete mixture 2 in NaCl solution.



а) б) в)

Fig. 1: The development of plates demolition: a) surface cracking; b) layers wearing; c) surface abrasion

3. Results and Discussion

Investigations have shown that the strength of the concrete mixture 1 is constantly decreasing with the increasing number of test cycles (Fig. 2, graph 1). This indicates the decrease of the coefficient of frost resistance (the ratio of the compressive strength before testing to the compressive strength after a certain number of cycles of freezing and thawing). Frost resistance of this concrete corresponds to the mark F 200 (frost resistance coefficient is not less than 0.95).

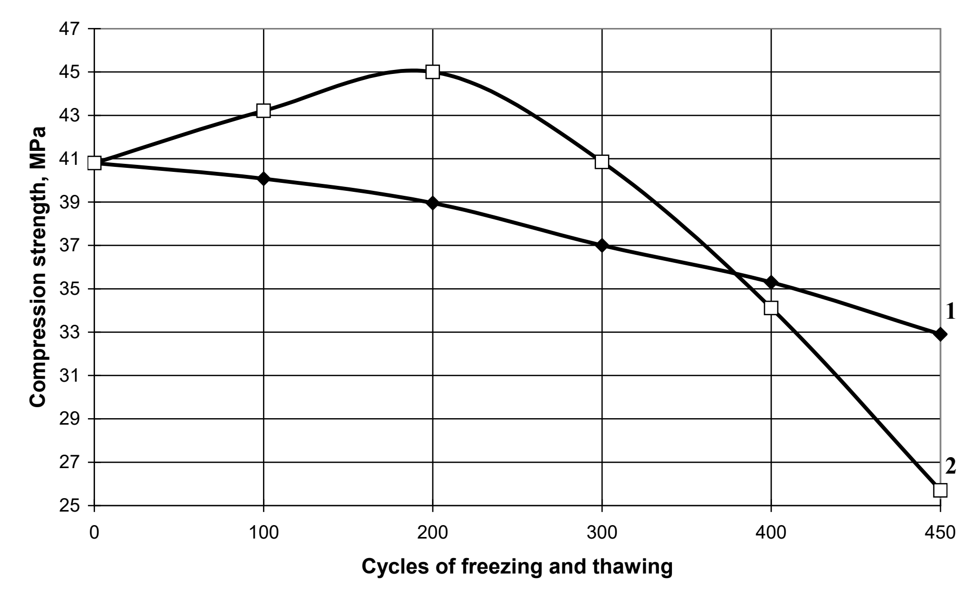
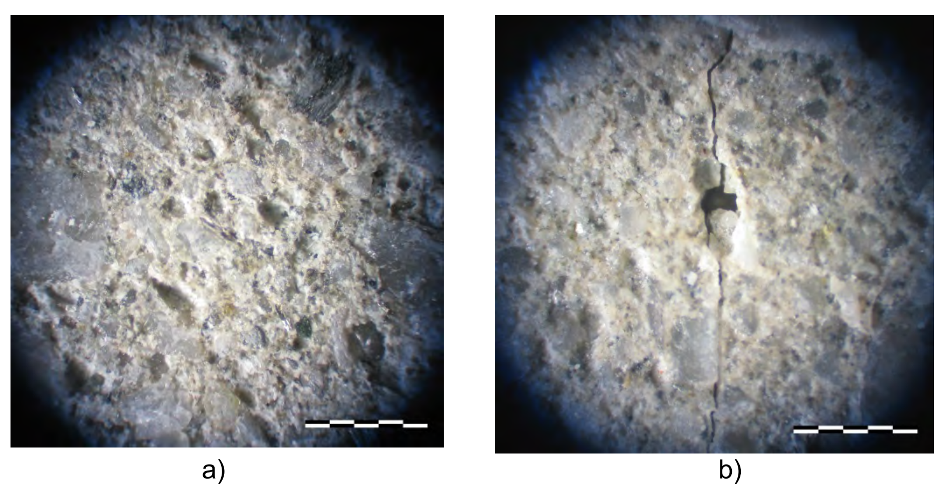


Fig. 2: Freeze-thaw resistanse of concrete:
1 - concrete, tested in water; 2 - concrete tested in 5% solution of NaCl

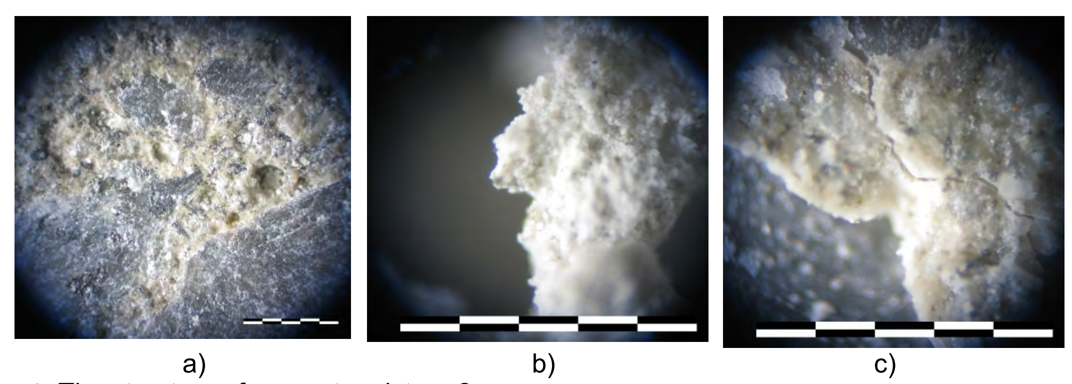
To 300 cycles of testing the coefficient of frost resistance of concrete mixture 1 decreased to 0.93 and it is less than the permissible value of 0.95. The frost resistance coefficient of concrete mixture 2 at the beginning of the test in 5 % NaCl solution was increased to 200 cycles of the test and reached a value of 1.1. After 200 cycles the frost resistance coefficient began to decrease. To 300 cycles of testing, the coefficient was equal to 0.99. Frost resistance of this concrete corresponds to the mark more than F 300. Later there was a sharp decrease of the frost resistance coefficient, below the permissible value.



a) b)

Fig. 3: The structure of concrete mixture 1 (x32):
a) concrete before the beginning of the test; b) concrete after 300 cycles of the test

Optical microscopy of a sample of concrete 1 has shown that its structure before the beginning of testing is dense, without cracks and defects (Fig 3, a). After 300 cycles of the test cracks in the structure are visible. This explains the lowering of concrete strength and frost resistance (Fig 3, b).



a) b) c)

Fig. 4: The structure of concrete mixture 2:
a) concrete after 300 cycles of the test (x32); b) salt crystals in the pores of the concrete after 300 cycles of the test (x100); c) cracking caused by the growth of salt crystals in the pores of the concrete after 400 cycles of the test (x100)

With an increase in x32 in the structure of the sample composition 2, which was tested in solution NaCl, defects are not detected after 300 test cycles (Fig. 4 a). However, at higher magnification (x100) salt crystals can be seen in the pores of the concrete (Fig. 4 b, c). During the first 300 cycles of freezing and thawing the salt is deposited in the pores in the form of crystals. Structure of concrete becomes more dense and it leads to an increase of its strength and frost resistance (Fig. 4 b). At this stage, the

pressure in the pores of the growing crystal is absent. In further tests salt crystals continue to grow. An internal pressure on the pore walls is appearing. This pressure results in cracking (Fig. 4) and in lowering of concrete strength and frost resistance.

G. Tudorie and A. Paanicu have shown that the durability of road concrete depends on the conditions of his work [3]. In 95% of cases, the destruction of bridges and pavement surfaces occurs because of lime leaching and carbonization. 43% of the studied subjects had cracks and destructions at the concrete surface, which accelerated the destructive processes. The speed and extent of damages are increasing with the accumulation of destructive factors. Lime leaching reduces the overall strength of the concrete. The deposition of carbonate salt in the pores leads to internal stresses and destruction of the concrete. The simultaneous action of salt solutions and freezing temperatures leads to a fast lowering of concrete durability.

D. Kollinz considers that one of the types of concrete corrosion is the salt accumulation in pores and capillaries of concrete. Crystallization of these salts increases the volume of the solid phase, the internal stresses and destruction of concrete [4]. The negative role of carbonization and crystallization of salts was confirmed with the researches by J. Passut and K.-M. Rodder [5, 6]. They point out that the destruction of the concrete begins from its surface.

As anti-glaze ice fluids not only chloride solutions are used, but solutions which contain sulfates, nitrates and phosphates also. Such mixture is often used on the roads of higher categories and in airports. Aqueous solutions of ethyleneglycol are used there also. At low negative temperatures, which are typical for most regions of the Ukraine, solutions with concentration up to 50 % are used. When tested up to 200 cycles of freezing and thawing in NaCl solution, concrete strength is not changed (Fig. 5, curve 1). But after 200 cycles concrete strength and frost resistance become low. This coincides with the known results of various scientists. Concrete strength and frost resistance are lowering steadily since the first cycle in an environment of several salts, (Fig. 5, curve 2).

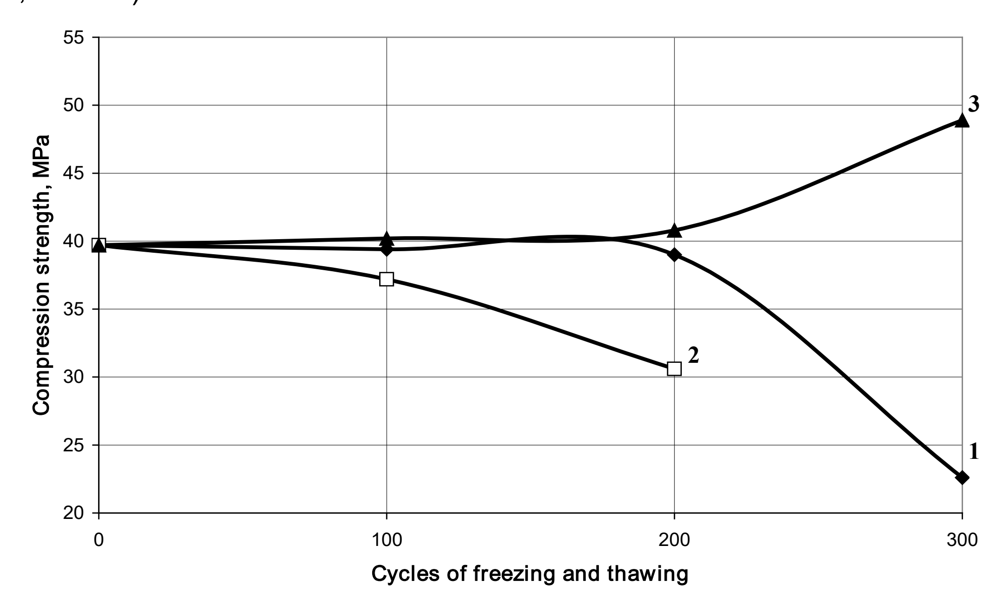


Fig. 5: Frost resistance of concrete in various environments
1) 5% aqueous solution of NaCl; 2) 50% aqueous solution of a mixture of sulfates, chlorides, nitrates and phosphates; 3) 50% aqueous solution of diethyleneglycol

This can be explained with presence of a large amount of salts formed with strong acids and weak bases in solution and it leads to a decrease of pH of solution. Rate of cement hydration decreases, but many soluble compounds - reaction products of Ca $(OH)_2$ with the anions are formed in these conditions, leading to a corrosion of the cement stone second type (according to V.M. Moskvinu). These compounds are easily washed out from concrete and it leads to a permanent loss of strength.

When tested in solution of diethyleneglycol, concrete strength and frost resistance increase after 150 cycles (Fig. 5, curve 3). The mechanism of improving the concrete properties can be explained by the chemical compound of diethyleneglycol. Diethyleneglycol is well soluble in water diatomic alcohol. It is a weak plasticiser and it lowers the surface tension at the interface. It is capable in reaction with alkali and base to form an insoluble complex compound (glikogolyata) according to the scheme:

$$2[(CH_2OH)_2] + Ca(OH)_2 \rightarrow (CH_2)_2O_2H\text{-}Ca\text{-}HO_2(CH_2)_2$$

Therefore, a mechanism of increasing concrete strength and frost resistance when tested in a medium of diethyleneglycol can be explained by several factors. Firstly, significantly lowering the ice point of water (- 40...50 °C) it promotes continued cement hydration even at negative temperatures. Secondly, the resulting complex compounds fill pores compacting concrete and increasing its strength and frost resistance. In the initial period accumulation of insoluble compounds in the pores is taking place, but without increasing the strength of the concrete. When the pores are completely filled with these compounds durability and resistance to frost will be increased.

It is known that a supplementary air in concrete mixture reduces concrete strength. The more air pores, the more concrete compressive strength is reduced (Tab. 1). Conventionally, there are several areas where the strength of concrete varies in different ways. On the section from 1.6% to 4% for each percent of supplementary air the strength of concrete decreases by 3.7%. On the section from 4% to 6% for each percent of supplementary air the strength of concrete decreases by 14%. From 6% to 8%, the strength decreases by 10%. With further increasing the volume of air pores up to 9.5%, the strength is reduced by 1.5%.

Tab. 1:
Effect of supplementaru air on concrete strength and frost resistance

№	Quantity of supplementary air, %	Compression strength, MPa	Freeze-thaw resistanse, mark
1	1,6	44,5	200
2	4,0	35,0	> 400
3	6,0	25,0	400
4	8,0	20,0	300
5	9,5	19,0	300
6	12,0	12,1	200

The greatest reduction of the concrete compressive strength occurs in the section from 4 to 8% of supplementary air. This volume of supplementary air is recommended for increasing the frost resistance of concrete in a lot of countries around the world. In the same range the frost resistance of concrete has a maximum value: 300 and 400 cycles of freezing and thawing. The downside is that the strength of concrete when pressed

fell almost twice. This results in the need for a significant increase of cement consumption.

The concrete mix workability has a significant influence on various properties of concrete. Our research has shown that the concrete workability have an influence at the frost resistance of concrete (Tab. 2).

Tab. 2:
The influence of concrete workability at the frost resistance of concrete

№	Admixture	Concrete workability, cone test, cm	Concrete class, B	Freeze-thaw resistance, mark, F
1	-	CT = 3	20	200
2	-	CT = 7	20	150
3	-	CT = 18	15	100
4	Fm 21	CT = 2	35	300
5	Fm 21	CT = 8	30	200
6	Fm 21	CT = 16	25	150

Concretes were prepared using concrete mixes of different mobility without admixtures and with the admixture (superplasticizer Fm 21) and they were tested for frost resistance. Studies have shown that the more concrete workability is, the lower concrete frost resistance is. This is particularly noticeable in concrete, which has been produced from the concrete mixtures of high workability. Perhaps the lowering of freeze-thaw resistance of such concrete can be explained with an increased number of open pores and capillaries. Therefore, in order to increase freeze-thaw resistance of concrete in the high-workability concrete mixes microfiller must be added. Mineral fillers enter the pores, and reduce open porosity and compacted concrete, this increases freeze-thaw resistance.

4. Conclusions:

It is shown that under the action of salt solution and negative temperatures, the frost deteriorate of concrete is a result of pressure formed ice, water pressure, and the pressure of salt crystals.

It is found that the use of polyhydric alcohols as ice control chemicals enhances the density, strength and frost resistance of concrete.

Increasing the amount of supplementary air in the concrete mix in the range of 4...8% reduces the strength of the concrete by 20...55%. The frost resistance of concrete increases in this case.

Improvement of workability of concrete mixes results in a significant reduction of freeze-thaw resistance, especially for concrete produced of mixtures of high workability.

References

[1] Бабушкин В.И. Физико-химические процессы коррозии бетона и железобетона / В.И. Бабушкин. - М.: Стройиздат, 1968. - 187с.
[2] Moukwa M. Deterioration of concrete in cold sea waters/ Moukwa M.// Cem. and Concr. Res. - 1990. - V. 20. – № 3. - P. 439 - 446.

[3] Tudorie G. Coroziunea si degradarea betonului din suprastructura podurilor de sosea in conditii de exploatere [Коррозия и разрушение бетонных дорожных покрытий в процессе эксплуатации] / Gheorghe Tudorie , Alexendru Pasnicu // Rev.transp.: Auto, drumuri, navig. - 1991, № 3 - 4. - P. 65 - 69.
[4] Коллинз Дж. Повреждение материалов в конструкциях. Анализ, предсказание и предотвращение / Дж. Коллинз. - М.: Мир, 1984. - 210 с.
[5] Passut V. Physikalish-chemische vorgange in betonbauwerken in bezug zum betonschutz und zur betonsanierung / Passut Vohann.- Mappe. - 1980. - № 10.- P. 642 - 644.
[6] Rodder Rarl-Martin. Hydrophobierung von beton / Rarl-Martin Rodder.- Bautenshutz und Bausanier. - 1980.- № 4. - P. 145 - 147.

Autor:

Doctor of Technical Sciences, Professor
Sergey N. Tolmachov Tolmach_serg@mail.ru
Kharkov national automobile und highway university
The department of production engineering of road building materials
st. Petrovskogo, 25
61002 Kharkiv, Ukraine

Lesovik R.V., Ageeva M.S., Pukharenko YU.V., Lesovik, G.A., Popov D.YU.

Textile Fiber Concrete on the basis of the Composite Binding Materials*

The world experience confirms that the perspective direction in the modern materials science is the process control of the structurization of the hardening systems by the use of raw material resources with high free internal energy and concrete microreinforcing [1-4]. The disperse reinforcing or the reinforcing by the continuous fibrous fittings provides three-dimensional hardening of the composites and allows to change essentially the properties of a cement stone and other types of the artificial composites providing them with high crack resistance, increasing resistance to percussions and dynamic loadings, creating necessary margin of safety, keeping the integrity of a design even after the emergence of through cracks to increase the abrasive wear, to prevent the flaking of a surface etc. [5]. Due to the combination of the microreinforcing fiber and the matrix of a cement stone high-disperse fibrous fillers in the cement compositions have positive impact on the structurization processes thus the additional complex of the properties of the composite is formed though the isolated components don't possess them. So, the limit of the section between the reinforcing elements and the cement matrix significantly increases the deformative properties of the material.

The use of textile as a fittings concrete is a new research area. The concrete which is reinforced by the textile structures has the advantages that allows to make concrete elements rather thin as there is no risk of corrosion formation besides the textile fittings are more flexible and draped and therefore the form of the concrete elements can widely vary that allows to create difficult architectural forms and elements.

The brand of the construction materials science of the present is the design and the synthesis of the new composites with the essential reduction of the expense of the clinker component and binding materials with low power consumption. It is possible owing to the use of the rocks and technogenic raw materials with high specific surface [6,7]. The use of the composite binding materials with advanced properties allows to realize current trends of the construction and the production of the construction materials [8-10].

The approbation of the theoretical prerequisites is carried out on the example of the preparation of the high-strength textile fiber concrete (Tab. 1).

The research of the rheological characteristics of the concrete mixes showed that due to the modification of the surface of the particles the use of the additive Polyplast SP-1 as a component of the composite binding materials decreases the quantity of the gauging water in comparison with the finished Portland cement and increases the strength indicators of the ready composite binding materials as well as the fine-grained fiber concrete.

Table 1

Structures of the developed textile fiber concretes and their physical and mechanical properties

№ of com-pound	Material consumpion per 1m^3		Reinforcings		W/B	Compression resistance, MPa	Flexural strength, MPa
	Binding material, kg		Grid, layers	Polypropylene fiber, kg/m3			
	C	CB					
1-1	710	–	–	–	0,47	51,3	9,7
1-2	710	–	–	4,8	0,47	53,5	10,8
1-3	710	–	2	–	0,47	60,7	11,1
1-4	710	–	2	4,8	0,47	62,3	13,1
2-1	–	710	–	–	0,4	93,7	11,4
2-2	–	710	–	4,8	0,4	95,2	12,3
2-3	–	710	2	–	0,4	98,3	12,8
2-4	–	710	2	4,8	0,4	100,1	14,7

C – cement; CB – composite binding material; W/B – water/binding material.

The properties of the concrete mixes were examined in the course of the formation of the prism samples of the concrete, fiber concrete , textile concrete and textile fiber concrete, the tests were carried out to establish the physical and mechanical properties of the hardened concrete samples.

The following scheme of the reinforcing (fig. 1) was used to prepare the prism samples.

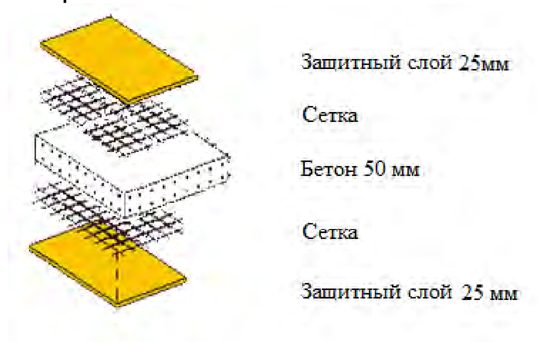


Fig.1. Scheme of prism reinforcing

The first layer of the concrete mix 25 mm in thickness was formed by the vibrating on the platform vibrator during 10 sec to eliminate the bubbles and emptiness as this layer is the most hardly processed in the course of the vibrating of all prism.

Then the first layer of the reinforcing grid with its subsequent immersion into the concrete mix was placed. The layer of the concrete mix 50 mm in thickness with the subsequent vibrating during 15 sec was put by the small uniform portions aiming not to change the provision of the grid . After the elimination of the bubbles and the cement wash from the mix surface the second layer of the reinforcing grid was placed on the analogy of the first layer. Then the last protective layer of the concrete mix with the subsequent vibrating during 10 sec. was put uniformly by the small portions. Thus, the textile concrete which is the composite material reinforced by the textile grid was prepared.

The results of the physical and mechanical tests of the study structures of the prism samples are shown in Table 1.

The analysis of the test results of the flexural strength of the prism samples points out that during the polypropylene fiber addition the buildup indicator of the flexural strength is 11.3 and 12.6% on the ready Portland cement and the composite binding material in relation to the control samples. The analysis of the influence of the grid addition to the structures 1-3 and 2-3 showed that the strength buildup is accordingly 14.4 and 21.5%. During the complex sample reinforced by the polypropylene fiber and

the grid the strength buildup is accordingly 35.1 and 36.8% for the structures 1-4 and 2-4 (fig. 2).

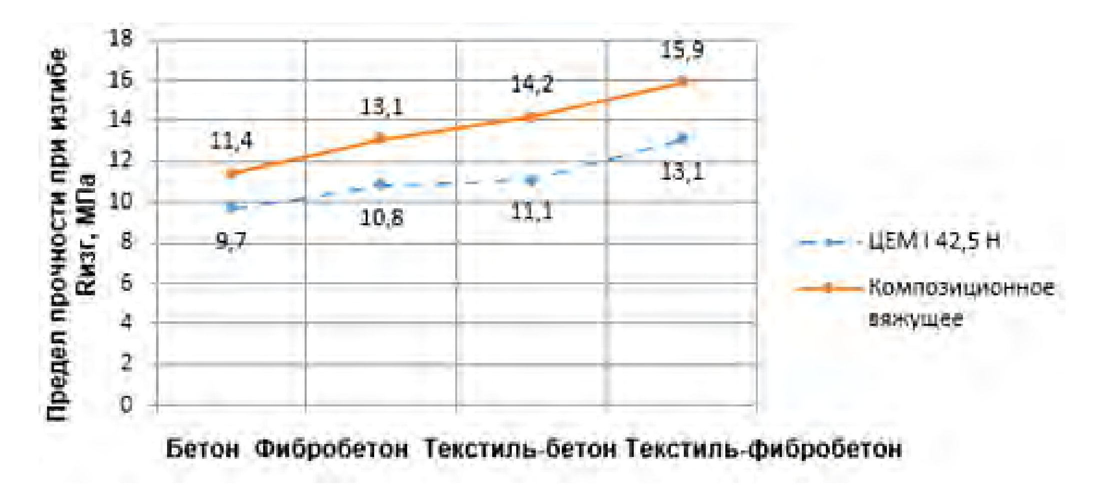


Fig. 2. Dependence of Rflex on compound and method of concrete reinforcing

Thus, the joint reinforcement of concrete samples with polypropylene fiber and textile mesh allows to obtain high performance at a bend in the commodity cement and composite binder, it is noted that the use of composite binder provides an indicator of the Flexural above 19%, indicating the effectiveness of the use of composite binder, which is additionally compacted structure and compresses the reinforcing mesh, thereby providing the seal structure of the composite.

The analysis of the results of compression resistance of prism samples shows that at commodity Portland cement and composite binder, the identical to the effect of the input of the reinforcing additives is observed, so, at the introduction of polypropylene fibers there is an increase in the rate of increase in the compressive strength of the samples, respectively, 4.3 and 4.9 %, relative to control samples. Analysis of the impact of the introduction of reinforcing mesh in the compositions 1-3 and 2-3 showed, increase strength, respectively 18.3 and 18.6 %. When the complex reinforced with polypropylene fiber and net there is an increase in strength for formulations 1-4 and 2-4, respectively 21.4% and 25.0% .(Fig. 3).



Fig. 3. Dependence of Rcomp on compound and method of concrete reinforcing

Thus, the joint reinforced with polypropylene fiber and textile mesh allows to obtain high values of ultimate strength in compression of the samples in the commodity cement and composite binder, it is noted, that the use of composite binder provides an indicator during compression is higher at 88%, indicating the effectiveness of the use of composite binder, which is additionally compacted structure and compresses the reinforcing mesh, thereby providing the seal structure of the composite. On the basis of the conducted studies on the effect of various reinforcing elements in the compositions prepared with various binders, and quartz sand, you can conclude that the use of composite binder in comparison with the conventional cement provides the increase of the compressive strength by 82,6% (Flexural 17.5%), the use of reinforcing elements in the form of polypropylene fibers increases the compressive strength at 83.7 per cent (Flexural 18.5%), the use of textile reinforcement mesh increases the compressive strength at 83.0 per cent (Flexural 25.2%), and joint reinforcement by polypropylene fiber and the mesh provides the increase of compressive strength by 88% (Flexural 19.1%).

Thus, the obtained results allow to recommend to obtain high-strength concrete composite binders, obtained by joint grinding of commodity Portland cement CEM I 42,5 N and superplastisizer Polyplast SP-1 to a specific surface. Joint reinforcement of fine-grained concrete with polypropylene fiber and textile mesh ensures the creation of concrete with high physical-mechanical indicators.

The results of the tests:

1. The use of composite binder and optimization of the structure at the macro level allowed us to obtain a textile fiber reinforced concrete for monolithic construction with a limit of compressive strength to 117,1 MPa, wit flexural strength of 15.6 MPa.

2. The advantages of using textile grid for the manufacture of thin-walled materials is stated. In this case, it takes more load and significantly increases the deformation properties of the structure.

**This article was prepared as part of the research project RFBR №14-41-08006 «Development of methodology for the design of fine grain textile fiber concrete on the basis of the man-made sand Belgorod region»*

Literature

[1] Ludwig, H.-M. Zukunft der Baustoffe in Forschung und Praxis. Internationalen Baustofftagung "ibausil" in Weimar. ZKG Internazional. 06. 2012.

[2] Miserin V. S. High and ultra high Strength concrete: production technology and application / V. S. Misharin // Stroyprofil. – № 8 (70). – 2008. – p. 32-35.

[3] Lesovik V. S. Technogenic metasomatism in construction material science / V. S. Lesovik // International collection of scientific papers "Building materials – 4C: composition, structure, condition and properties. Novosibirsk. 2015. p. 26-30.

[4] Lesovik V. S. Geonica, genomatica. Examples in building materials science. Belgorod, 2014. p. 195

[5] Yur'ev, L. A. Fibrous composites in building construction / A. G. Yur'ev, L. A. Panchenko, R. V. Lesovik. Belgorod, 2006

[6] Lesovik V. S. Granulated slag in the production of composite binding / V. S. Lesovik, M.S. Ageeva, A. V. Ivanov // Vestnik of Belgorod Shukhov State Technological University. – 2011. – No. 3. – p. 29-32.

[7] Lesovik V. S. Cellular concrete using pautomobile rocks of the Arkhangelsk diamond province / V. S. Lesovik, A. N. Volodchenko, S. I. Alfimov, R. V. Zhukov, V. K. Garanin // news of higher educational institutions. Construction. – 2007. – No. 2. – P. 13-18.

[8] Lesovik R. V. Fine-grained concrete on composite binders and technogenic sands : Thesis… doctor of tech. sciences : BSSTU. Belgorod, 2009. – p. 496. – 05200900943

[9] Lesovik R. V. Technogenic sands for the production of high-quality fiber-reinforced concrete / R. V. Lesovik, S. V. Klyuev // Building materials, equipment, technologies of XXI century. – 2012. – № 8 (163). – p.31-33.

[10] Lesovik R. W. Fiber concrete on composite binders and technogenic sands of the Kursk magnetic anomaly for flexible structures / R. V. Lesovik, S. V. Klyuev // magazine of civil Engineering. – 2012. – Vol. 29. – No. 3. – p.. 41-47.

Authors:

Doctor of Technical Sciences, professor R.V. Lesovik ruslan_lesovik@mail.ru
Belgorod Shukhov State Technological University
Russia, 308012, Belgorod, Kostyukov str., 46.

Cand. of Technical Sciences M.S. Ageeva, ageevams@yandex.ru
Belgorod Shukhov State Technological University
Russia, 308012, Belgorod, Kostyukov str., 46.

Cand. of Technical Sciences, G.A. Lesovik ruslan_lesovik@mail.ru
Belgorod Shukhov State Technological University
Russia, 308012, Belgorod, Kostyukov str., 46.

a postgraduate student, D.YU. Popov popov.dmitry412@yandex.ru
Belgorod Shukhov State Technological University
Russia, 308012, Belgorod, Kostyukov str., 46.

Bashenov J.M., Chartschenko A.I., Djatlov A.K.

Selbstverdichtende Sandbetone auf der Basis nanomodifizierte Bindemittel für den Monolithbau

Die Konstruktionen der modernen Stahlbetonelemente von Gebäuden und Anlagen kennzeichnen sich oft durch komplizierte und ungewöhnliche Formen, die die Anwendung von speziellen technologischen Lösungen mit der Verwendung von effektiven Verfahren der Zubereitung und des Einbringen der Betongemische fordern. Besondere Aufmerksamkeit wird dabei der qualitätsgerechte Verdichtung von Betonmassen geschenkt. Diesbezüglich stellt die Anwendung der selbstverdichtenden Betongemische, die sich unter der Wirkung des Eigengewichts verdichten, eines der effizientesten Verfahren der Qualitätserhöhung des Baus aus monolithischem Stahlbeton dar.

Die Vorteile des Betons aus selbstverdichtenden Gemischen sind folgende: hohe Qualität der Oberfläche von Erzeugnissen, Reduzierung der Bauzeit, Verzicht auf die Verwendung der Rütteldruckverdichtung, Reduzierung der Anzahl der Mitarbeiter auf der Baustelle, Senkung des Lärmpegels.

Die Gemische für selbstverdichtende Betone sollen die Eigenschaften besitzen, die sie von den Eigenschaften gewöhnlicher Betongemische wesentlich unterscheiden: einerseits – hohe Fließfähigkeit, die sichere Ausfüllung der Schalung mit verschiedener Kompliziertheit und Bewehrungsgrad gewährleistet, andererseits – hohe Bindung, die die Schichtung beim Transport und Einbringen ausschließt. Diese Forderungen werden durch die Verwendung fraktionierter Qualitätszuschlagstoffe und komplexer polyfunktioneller Zusatzstoffe, die in ihrer Zusammensetzung mineralische Feinstfüllstoffe enthalten.

Universaler und multifunktioneller selbstverdichtender Beton kann feinkörniger selbstverdichtender Beton sein, da er für alle Arten der Arbeiten, was die Ausführungskompliziertheit anbetrifft, passt.

In Rücksicht darauf, dass die zurzeit angenommene Praxis der Zuordnung der großen Zuschlagstoffe, zum Beispiel, zu den Fraktionen 5-10 mm und 10-20 mm die Erzeugung des selbstverdichtenden Betons mit reproduzierbaren Eigenschaften nicht sichert, kann die auf die örtliche Basis orientierte Verwendung feinkörniger Betone (Sandbetone) eine effektive Lösung des Problems sein.

Die Forschungen haben dabei festgestellt, dass die aus feinkörnigen selbstverdichtenden Betongemischen gefertigten Betone einen höhen (von 30 bis 50%) Wert der Schwindverformungen und reduziertes Elastizitätsmodul im Vergleich mit gewöhnlichen Betonen gleicher Güteklasse besitzen. Eines der möglichen Verfahren der Reduzierung ungünstiger Folgen der Betonschwindung ist die Verwendung der Feinstfüllstoffe mit speziell ausgewählter Mineral- und Körnungszusammensetzung.

Die Analyse der Erfahrung in der Verwendung verschiedener feindisperser mineralischer Feinstfüllstoffe zeigt, dass deren effektive Verwendung die Bildung einer kompakten und dichten Struktur des Zementsteins, die Erhöhung der Festigkeitseigenschaften und Dauerfestigkeit des Betons im Ganzen voraussetzt. Die optimale Ausnutzung der Feinstfüllstoffe ist also neben der Verwendung von hocheffektiven Hyperplastifikatoren die Hauptvoraussetzung für die Erzeugung der qualitätsgerechten selbstverdichtenden feinkörnigen Betone.

Bei der Forschung und Entwicklung von technologischen Grundlagen der Zubereitung und Verwendung des selbstverdichtenden feinkörnigen Betons ging man davon aus, dass dessen technologische und konstruktive Effizienz erhöht werden kann, vor allem durch die Bildung einer maximal kompakten Struktur des Bindemittels. Die Einführung eines optimal ausgewählten Zuschlagstoffes in den zwischenkörnigen Raum der Zementkörner gewährleistet die Verdrängung des freien Wassers, die Reduzierung des Wasserbedarfs vom Zement bei der Gewährleistung der vorgegebenen Betonverarbeitbarkeit, erhöhten Festigkeit und Dauerfestigkeit des Betons. Die Verwendung von hydraulisch aktiven Feinstfüllstoffen sichert dabei nicht nur physikalische Ausfüllung des zwischenkörnigen Raums des Basisbindemittels, sondern auch die Erhöhung der Festigkeit vom Zementstein im Ergebnis zusätzlicher Bildung von Hydratationsprodukten.

Der vorzuschlagende Ansatz zur Bildung der Mikrostruktur vom Bindemittel und Beton ermöglicht die Erzeugung von hochbeweglichen feinkörnigen (schotterfreien) Betongemischen sowohl auf der Basis des qualitätsgerechten Feinzuschlagstoffes, als auch auf der Basis des Sands, dessen Körnungszusammensetzung über die durch GOST 6139 festgelegten Grenzen hinausgeht.

Zwecks der experimentellen Prüfung der oben genannten Bestimmungen wurde eine komplexe Forschung des Einflusses der Dispersität von Feinstfüllstoffen auf die Dichte der Packung der Zementsteinstruktur als Dreikomponentensystems, bestehend aus Wasser, Zement und Hohlräumen, gefüllt mit mineralischen Feinstfüllstoffen, sowie komplexe Forschung des Einflusses der mineralischen Zusammensetzung von Portlandzementklinker und Feinstfüllstoffen auf die Effizienz der anzuwendenden Plastifikatoren für die Erzeugung des selbstverdichtenden feinkörnigen Betons durchgeführt.

Für die Durchführung der Forschungen wurden die Basiszemente gemäß den Vorschriften SN 529-80, Zement PZ400 D0 und PZ500 D0 des Zementwerks Sucholoshskij eingesetzt. Die Zementeigenschaften sind in der Tabelle 1 angegeben.

Tab.1

Eigenschaften der Basiszemente und Feinstfüllstoffe

Bezeichnung	Mess-einheit	PZ400 D0	PZ500 D0	Feinstfüllstoffe		
				Mikrodur «X»	Karbonat-mehl	Mischung von Mikrodur und Karbonatmehl
Spezifische Oberfläche	qcm/g	2.750	3.750	22 000	18 000	20 000
Wasserbedarf	%	27,4	26,2	44,5	38,4	32,5
Erhärtungsbeginn	Min.	140	160	55	-	120
Druckfestigkeit, 3 Tage	MPa	32,2	40,1	54,2	-	43,7
Druckfestigkeit, 28 Tage	MPa	59,5	70,4	96,2	-	72,1

Um den Einfluss einzelner Klinkerphasen auf die Forschungsergebnisse auszuschließen, werden die Zemente PZ400, PZ500 auf einem Klinkermaterial eingesetzt, sie unterschieden sich nur durch ihr Dispersionsgrad. Jeweils hatte PZ400 spezifische Oberfläche 2750 qcm/g, und PZ500 – 3750 qcm/g. Feindisperse Zemente, Feinstzemente hatten spezifische Oberfläche bis 22000 qcm/g. Der Feinstzement in Form von «Mikrodur X» (MD) wurde als feingemahlener hydraulisch aktiver Feinstfüllstoff angesehen. Ferner wurde als Zuschlagstoff hydraulisch passives

feingemahlenes Karbonatmehl (KM) sowie das Gemisch von «Mikrodur X» mit dem Karbonatmehl (MD+KM) verwendet.
Als Zuschlagstoff wurde der Quarzsand mit verschiedener Kornverteilung eingesetzt: mit dem Körnungsmodul Mk=2,43; 1,9 und 0,98. Als Zusatzmittel wurden folgende ausgenutzt: Hyperplastifikator «MelFlux 1641 F» auf der Basis von Polykarbosilikaten. Zwecks des Ausgleichs von Schwindverformungen wurde das Quellzusatzmittel auf der Sulfoaluminatbasis «Rheomac GF 320» eingesetzt.

Wie es bekannt ist, versteht man unter dem Wasserbedarf des Zementbreis die Wassermenge, erforderlich für die Erzeugung des Breis mit normaler Dichtigkeit, in dem alle Teilchen des Bindemittels gleichmäßig eingetränkt und zwischenkörnige Hohlräume mit dem Wasser gefüllt sind. Der Teil des Wassers, das sofort nach dem Anmachen in den chemisch gebundenen Zustand in der Zusammensetzung der Hydratationsprodukte übergeht, ist unbedeutend und wird in den Berechnungen nicht berücksichtigt. Der Wasserbedarf wird in % als Wasservolumen im Verhältnis zum 100 %-Volumen des Verbundbindemittels ermittelt.

Wie es aus der Abbildung 1 ergibt, ändert sich der Wasserbedarf des Bindemittels bei der Einführung des feindispersen Feinstfüllstoffes in die Zusammensetzung des Verbundbindemittels bis 20% des Volumens praktisch nicht. Das kann man dem Effekt der Ausfüllung zwischenkörniger Hohlräume des Basisportlandzements mit dem feindispersen Karbonatmehl zuschreiben. Da aus dem Volumen von zwischenkörnigen Hohlräumen des Basiszements zwischenkörniges freies Wasser bei dessen Ersetzen durch die Körner des feindispersen Feinstfüllstoffes verdrängt wird, bleibt die erforderliche Wassermenge bei der Ermittlung normaler Dichtigkeit trotz der Vergrößerung der spezifischen Oberfläche konstant. Durch Berechnungs- und Versuchsverfahren wurde dabei festgestellt, dass Packungsgrad des Verbundbindemittels höher, als beim Basiszement ist. Nur bei weiterer Vergrößerung der Menge vom sichtbaren Feinstfüllstoff steigt der Wasserbedarf des Verbundbindemittels mit der Vergrößerung der spezifischen Oberfläche. Die maximale Höhe des Wasserbedarfs wird beim Ersatz des Zements 35% durch den Feinstfüllstoff erreicht. Wegen der hohen Dispersität des Feinstfüllstoffes wird optimale Packung der Körner dank inneren Kräften der zwischenkörnigen Wechselwirkung erschwert. Die Forschungen haben gezeigt, dass nach normaler Dichtigkeit der Effekt der Ausfüllung von zwischenkörnigen Hohlräumen qualitativ zu bewerten ist. Bei gleichmäßiger Erhöhung des Wasserbedarfs kann man herleiten, dass der Packungsgrad nicht steigt, oder dagegen sinkt. Wenn der Wasserbedarf, trotz wachsender Menge von einzuführenden Feinstfüllstoffen, nicht steigt, und sich die spezifische Oberfläche nicht ändert, oder sogar reduziert, so kann man in diesem Fall schließen, dass die Packungsdichte maximal ist. Das Wasser wird dabei durch den Feinstfüllstoff aus den Hohlräumen verdrängt und schafft Bedingungen für die Verflüssigung des Zementbreis.

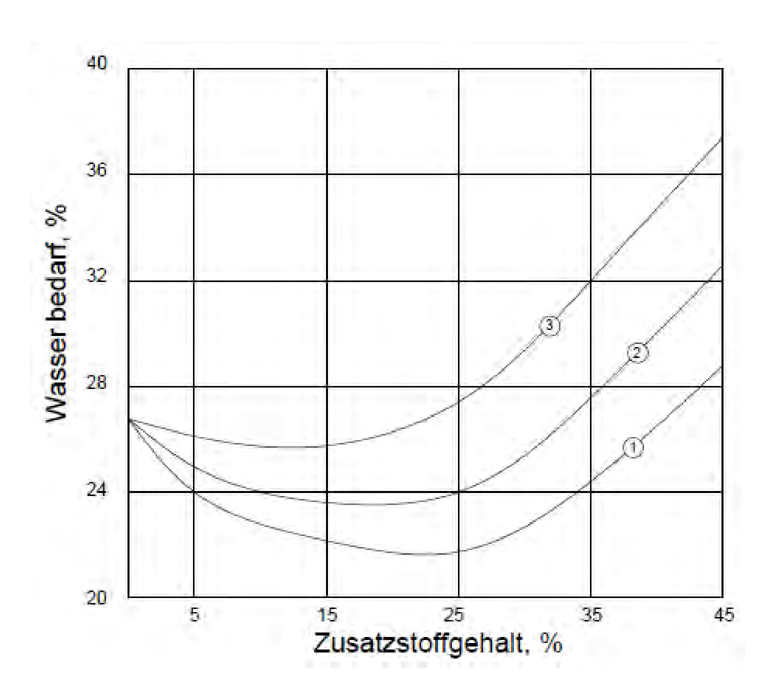


Abb. 1: Einfluss der Zusatzstoffe auf der Wasserbedarf von Kompositbindemittel auf der Basis von CEM 42,5 : 1- Kalkmehl (KM); 2 - KM + Feinstzement; 3 – Feinstzement

Es entsteht die Möglichkeit nach der Menge der Wasserabscheidung den Einfluss von Feinstfüllstoffen auf den Effekt der Ausfüllung des zwischenkörnigen Raums für die Verbesserung rheologischen Eigenschaften des Betongemisches zu bewerten. Auch bei der Ermittlung des Wasserbedarfs vom Verbundbindemittel liegt die Wechselwirkung des Effekts der Ausfüllung von Hohlräumen durch Feinstfüllstoffe und Vergrößerung seiner spezifischen Oberfläche vor. Innerhalb von 30 Minuten nach dem Anmachen ist die Verringerung der Wasserabscheidung mit der Erhöhung der spezifischen Oberfläche vom Verbundbindemittel zu vermerken. Der Effekt von der Einführung des Feinstfüllstoffes verstärkt sich dabei mit der Zeit. Im Zeitraum bis 90 und 150 Minuten, insbesondere bei der Einführung von 10% Feinstfüllstoff in die Zusammensetzung des Bindemittels, reduziert sich die Menge des Sedimentationswassers wesentlich.

Bei der Einführung von 40% Feinstfüllstoff in die Zusammensetzung des Verbundbindemittels ist die Sedimentation so gut wie nicht zu vermerken, was durch das Vorherrschen der erhöhten spezifischen Oberfläche, die das Anmachwasser bindet, zu erklären ist. Auf der Abb. 2 ist der Einfluss des Feinstfüllstoffes auf die Höhe der Verbundbindemittelsedimentation dargestellt. Im Unterschied zum Basiszement PZ500 wurde nach 90 Minuten der Erhärtung, trotz des festgestellten Effekts der Ausfüllung von Hohlräumen durch feindispersen Feinstfüllstoff, keine Verringerung des Sedimentationswassers bezogen auf Basiszement erkannt. Aufgrund dieser Forschungen wurde der wesentliche Einfluss des Feinstfüllstoffes festgestellt, der beim Erreichen des Ersatzvolumens 40% die Erhöhung des Grades der Packung und Ausfüllung von Hohlräumen im Verbundbindemittel gewährleistet. Dabei kann man den Wasserverbrauch dank dem Verdrängen des Bindemittels aus der Porenstruktur, aus zwischenkörnigen Hohlräumen verringern und dieses Wasser für die Erhöhung der Beweglichkeit ausnutzen.

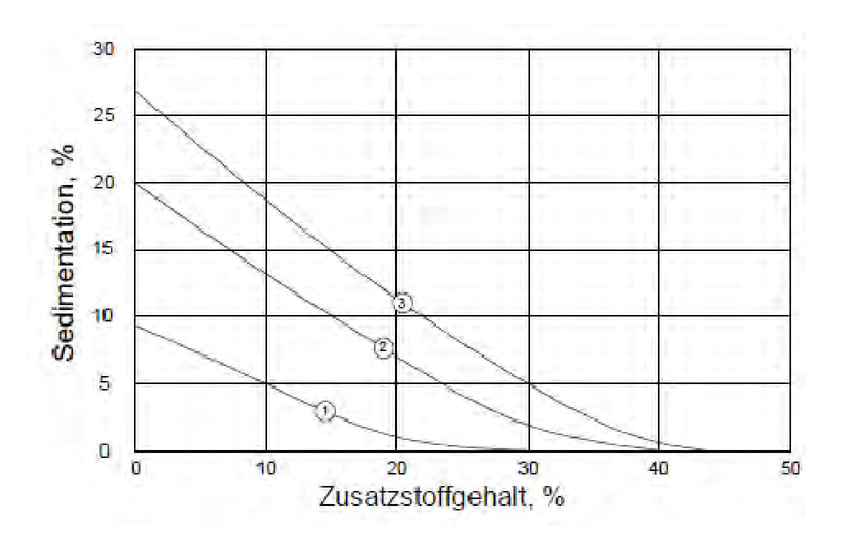


Abb. 2: Einfluss der Zusatzstoffgehalt auf der Sedimentation der Zementsuspension: Zusatzstoff auf der Basis von KM + Feinstzement; 1 – 30 min.; 2- 90 min.; 3 – 150 min

Die Dichte der Struktur des erhärteten Zementsteins befindet sich in Abhängigkeit vom Volumen der Füllung mit Reaktionsprodukten des Zements. Andererseits übt darauf die dichte Struktur auch bei dichter Packung von Körnern einen wesentlichen Einfluss aus. Für volle Hydratation des Zementsteins sind von 35 bis 40% der Wassermasse erforderlich. Dabei ist es bekannt, dass ca. 25% der Wassermasse chemisch und 10-15% der Masse physisch gebunden werden. Die Wassermenge über genannter Menge führt zur Bildung eines Kapillar-Poren-Systems mit der Abmessung von 30 Nanometer bis 1 Millimeter

Auf der Abb. 3 wird der Einfluss des Feinstfüllstoffes auf den Charakter der Porenstruktur des Zementsteins dargestellt. Es wurde dabei festgestellt, dass mit der Erhöhung der Packungsdichte die Gesamtporosität sinkt und deren minimale Höhe bei 20% der Einführung des feindispersen Karbonatmehls erreicht wird. Bei weiterer Vergrößerung des Anteils des Feinstfüllstoffes in der Zusammensetzung des Verbundbindemittels erfolgt wesentlicher Wachstum der Gesamtporosität.

Auf gleiche Weise lässt sich die Tendenz in Bezug auf Kapillarporen zurückverfolgen. Bei der Einführung des feindispersen Karbonatmehls in den Zement verringert sich die Kapillarporosität schon bei dessen 10%-Einführung. Weitere Erhöhung des dispersen Stoffes brachte keine weitere Änderung der Kapillaroberfläche.

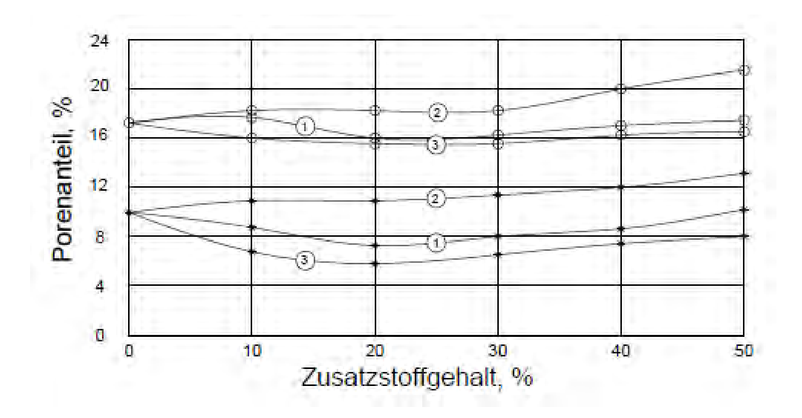


Abb. 3: Einfluss der Zusatzstoffegehalt auf der Porositaet von Zementsteine: 1- Feinstzenet; 2 – Kalkmehl; 3 Feinstzement + Kalkmehl; ○ - Gesamtporositaet; * - Kapillarporen

Für die Feststellung des Einflusses des Feinstfüllstoffes auf die Struktur und Eigenschaften der feinkörnigen Betone wurde mathematische Planung des Versuchs durchgeführt. Als Bestimmungsgrößen wurden folgende gewählt: Zementverbrauch, Verbrauch des Feinstfüllstoffes und Superplastifikators S-3. Der Verbrauch des Zements und des Feinstfüllstoffes ist in kg/m^3, der Verbrauch des Superplastifikators - in % von der Masse des Verbundbindemittels angegeben. Die Stufen der Variabilität von Bestimmungsgrößen sind in der Tabelle 2 angegeben.

Tab. 2
Bestimmungsgrößen und Stufen deren Variabilität

Bezeichnung der Bestimmungsgröße		Variabilitätsstufen			Intervall der Variabilität
in Worten	Kode	верхний (+)	средний (0)	низкий (-)	
Zement (Z)	X1	585	520	455	65
Feinstfüllstoff (FFS)	X2	195	130	65	65
Superplastifikator (D)	X3	1,5	1	0,5	0,5

Im Ergebnis der Versuchsdatenverarbeitung wurde ein quadratisches Drei-Faktoren-Modell in Kodewerten von Variablen für die Festigkeit des den Feinstfüllstoff enthaltenden Zementsteins gewonnen. Die Prüfung der Angemessenheit der gewonnenen Gleichung nach dem Kriterium von Fischer zeigte eine befriedigende Wiederholpräzision von Berechnungs- und Versuchsdaten.

$$R = 45{,}2 + 8{,}4\,X1 + 5.5\,X2 + 3{,}4\,X3 - 0{,}7\,X1^2 - 0{,}5\,X2^2 + 1{,}9\,X3^2 + 1{,}2\,X1\,X2 - 0{,}6\,X1\,X3 - 0{,}7\,X2\,X3$$

Für die Feststellung der Abhängigkeiten von Betriebseigenschaften der feinkörnigen Betone mit Feinstfüllstoff von deren Zusammensetzung und Struktur wurden vier Zusammensetzungen ausgewählt, die in der Tabelle 3 dargestellt sind.

Tab. 3

Zusammensetzungen und Eigenschaften der feinkörnigen Betone auf der Basis des Verbundbindemittels

Nr.	Materialverbrauch in kg/m^3				Durchschnittsdichte kg/m^3	Festigkeit MPa	Porosität %
	Zement	Feinstfüllstoff	Wasser	Sand			
1	450	150	235	1280	2115	33,6	12,2
2	500	167	230	1235	2132	39,0	13,2
3	550	183	225	1288	2246	44,7	13,8
4	600	200	220	1243	2263	50,6	14,2

Bemerkung: Der Verbrauch des Superplastifikators S-3 betrug 1 % von der Zementmasse

Es wurden die Muster mit den Abmessungen 7x7x7 cm gefertigt, die sich unter normalen Bedingungen innerhalb von 28 Tagen erhärteten. Dann wurden die Muster der Biege- und Druckprüfung unterzogen, es wurden auch die Kennwerte der Durchschnittsdichte und Porosität gewonnen, ermittelt nach der Höhe maximaler Wasseraufnahme im Vakuum.

Es wurden die Prüfungen der Haltbarkeit des Betongemisches durchgeführt, die nach der Beweglichkeitsänderung ermittelt wurde. Die Beweglichkeit des feinkörnigen Betongemisches wurde nach dem Ausbreitmaß des Konus auf dem Schütteltisch gemäß GOST 310.4-81 bewertet.

Die Datenanalyse zeigt, dass feinkörnige Betongemische innerhalb von 1,5 Stunden die vorgegebene Verarbeitbarkeit P5 praktisch erhalten.

Für die in Rede stehenden feinkörnigen Betone sind die Abhängigkeiten der Festigkeit und Porosität vom Wasserbindemittelwert (B/КB) des Verbundbindemittels festgestellt:

$$R = 166 - 626{,}226\ B/BK + 736{,}618\ (B/KB)^2$$

$$\Pi = 15{,}33 + 4{,}18\ B/BK - 31{,}2\ (B/KB)^2$$

Den Charakter der Poren von feinkörnigen Betonen ermittelte man im Laufe des Kapillaraufsaugens. Es wurde dabei festgestellt, dass mit der Verringerung des Zementgehalts im Verbundbindemittel beim gleichen Füllstoffgehalt (15%) den Inhalt von offenen Poren, die fähig sind sich mit Wasser zu sättigen, wächst. Für die Bewertung der Frostbeständigkeit von zu untersuchenden feinkörnigen Betonen wurde das Dilatometer-Verfahren der Strukturanalyse verwendet. Hygrothermale Umformungen von Betonen in wassergesättigtem Zustand im Bereich von Minustemperaturen werden durch „bezogene Ausdehnung“ ($\varepsilon_{пр}$) gekennzeichnet, d.h. durch die größte Umformung (abnorme Abweichung) in Bezug auf das trockene Muster. Nach dem Wert $\varepsilon_{пр}$ kann man die Frostbeständigkeit des zu untersuchenden Betons nach den Grafiken bestimmen, erstellt nach den Daten von Wärmeausdehnungsmessungen der Standardmuster des Betons mit bestimmter Frostbeständigkeit.

Die Werte der „bezogenen Ausdehnung“ von Mustern der geprüften Zusammensetzungen der feinkörnigen Betone betrugen jeweils $\varepsilon_{пр} = 10.10^{-5}$ für die Zusammensetzung 4, $\varepsilon_{пр} = 10.2.10^{-5}$ für die Zusammensetzung 3, $\varepsilon_{пр} = 12.5.10^{-5}$ für die Zusammensetzung 2, $\varepsilon_{пр} = 13.5.10^{-5}$ für die Zusammensetzung 1.

Gleichzeitig wurde die Frostbeständigkeit der Betone auch nach der Höhe der Kapillarporosität mit dem Verfahren dreistufiger Sättigung ermittelt, das erlaubte drei Porengruppen auszusondern. Das Porenvolumen jeder Gruppe bestimmte man experimentell im Ergebnis drei aufeinanderfolgender Stufen der Betonsättigung. Die erste Gruppe von Poren (unter 10^{-5} cm groß) wurde an den unter dem Wasser befindlichen Mustern bestimmt. Die zweite Gruppe von Poren, die beim unmittelbaren Wasserberühren bestimmt wurde, charakterisiert das Vorhandensein von Poren mit dem Radius über 10^{-5} cm, von denen hauptsächlich die Frostbeständigkeit, Wasserundurchlässigkeit und Festigkeit der Betone abhängen. Die dritte Gruppe von Poren, sogenannte bedingt geschlossene Poren, wurde bei der Sättigung im Vakuum bestimmt. Die Ergebnisse der Bestimmung von drei Gruppen sind in der Tabelle 4 dargestellt.

Tab.4
Charakteristiken der Porosität von feinkörnigen Betonen mit Nanomodifikatoren

Nr. der Zusammensetzung aus der Tabelle 12	Porosität der ersten Gruppe P1,%	Porosität der zweiten Gruppe P2,%	Porosität der dritten Gruppe P3,%	Gesamtporosität Po,%
1	4.0	7.0	1,2	12,2
2	5.6	6,5	1.1	13.2
3	6,8	6,0	1.0	13.8
4	7,8	5,5	0,9	14,2

Nach der Höhe der Porosität der zweiten Gruppe und der „bezogenen Ausdehnung“ wurde mit Hilfe von vorhandenen Abhängigkeiten die Frostbeständigkeit von feinkörnigen Betonen ermittelt, die 270-150 Zyklen betrug.

Das Vorhandensein von Haarrissen im Beton verschlechtert seine Betriebseigenschaften und Dauerfestigkeit wesentlich. Für die Forschung der Gesetzmäßigkeiten der Entstehung und Ausbreitung von Betonrissen bei Beanspruchungen wurden die Bestimmungen der Bruchmechanik genutzt.

Die Ermittlung der Druck- und Zugfestigkeit des Betons sowie der Bruchviskosität wurde an den Mustern mit Rissen, die sich bei ihrer Herstellung bildeten, durchgeführt. Die Muster wurden unter normalen Bedingungen innerhalb von 28 Tagen gelagert. Die Werte von Spannungsintensitätsfaktoren sind in der Tabelle 5 angegeben.

Tab. 5
Festigkeit und Rissbeständigkeit des feinkörnigen Betons

Nr. der Zusammensetzung aus der Tabelle 2	Druckfestigkeit, MPa	Zugfestigkeit, MPa	Bruchviskosität $Mn/m^{3/2}$
1	33,6	3,59	2,15
2	39,0	4,42	2,27
3	44,7	5,07	2,61
4	50,6	5,57	2,96

Die Datenanalyse der Tabelle 5 zeigt, dass die Erhöhung der Festigkeit und Bruchviskosität (Kc) des feinkörnigen Betons bei der Erhöhung des Feinstfüllstoffgehalts darin ist mit der Reduzierung der Fehlerhaftigkeit der Struktur vom Verbundbindemittel verbunden.

Die Verwendung des Feinstfüllstoffes mit verschiedenem Wert der hydraulischen Aktivität trägt zur Erhöhung der Effektivität von feinkörnigen Betonen dank der

Senkung des Zementverbrauchs sowie der Erhöhung der Festigkeit, Frostbeständigkeit und Rissbeständigkeit von Zementverbundstoffen.

Die Resultate der Arbeit wurden beim Bau des Werks für die Produktion der Blutpräparate in Kirow eingeführt, das Gerüst des Werks bilden die Fundamente, Säulen, Spannbalken und Deckplatten aus monolithischem Stahlbeton.

Wegen der großen Nutzbelastung der Decken (bis 3500 kg/m^2) sieht das Projekt eine dichte Bewehrung der Konstruktionen (bis 570 kg/m^3) vor. Die Stärke der monolithischen Deckplatten betrug 300 mm, Querschnitt von Säulen 400x400 mm, Spannbalken 650x400 mm. Die Entfernung zwischen Bewehrungsstäben bei der Bewehrung von Spannbalken betrug dabei 2...4 mm, was die Notwendigkeit der Verwendung des feinkörnigen Betons bedingte. Wegen der Notwendigkeit der Gewährleistung einer hohen Tragfähigkeit von monolithischen Stahlbetonkonstruktionen mit hohem Bewehrungsgrad entstand die Notwendigkeit der Entwicklung der Rezeptur, Zubereitungstechnologie und des Einbringens des hochdruckfesten, selbstverdichtenden feinkörnigen Betons mit der Festigkeitsklasse B40...B50. Die Gesamtfläche des Gebäudes betrug 28 000 m^2, und das Gesamtvolumen des zubereiteten und in die Schalung eingebrachten feinkörnigen Betons betrug 36 000 m^3.

Die Produktionsrezeptur des feinkörnigen Betons wurde aufgrund des örtlichen Quarzsandes mit dem Körnungsmodul 1,8 und des Verbundbindemittels, zu dessen Bestandteile Basisportlandzement PZ50 D0, Feinstfüllstoff auf der Basis von BFDBM «Mikrodur R-X», feindisperses Karbonatmehl und Quellzusatzmittel auf der Sulfoaluminatbasis gehörten, entwickelt.



Abb. 4: Eingießen des selbstverdichtenden feinkörnigen Betons der Klasse B40 in die Schalung der Deckplatten

Es ist bekannt, dass die Struktur des feinkörnigen Betons eine große Zahl von Luftporen enthält, die im Laufe der Zubereitung des Betongemisches einbezogen werden, was seine physisch-mechanische Eigenschaften und Dauerfestigkeit negativ bewirkt. Zwecks der Reduzierung des Lufteinschlusses führte man das Entschäumungsmittel in der Menge von 0,01% von der Zementmasse in die Zusammensetzung des Betons bei dessen Zubereitung ein.

Die Berechnung und Optimierung des Zusammensetzung des feinkörnigen Betons erfolgte zwecks des Erreichens der maximalen Effektivität des Bindemittelverbrauchs, der das Erreichen von Projekteigenschaften des Betons gewährleistet, der maximalen

Beweglichkeit des Betongemisches, Ausschließung der Wasserabscheidung und dessen Schichtung.

Im Ergebnis der durchgeführten Forschungen wurde die Möglichkeit der Gewinnung des modifizierten feinkörnigen selbstverdichtenden Betons mit komplexem Zusatzstoff auf der Basis des Portlandzements mit der Verwendung von Feinstfüllstoffen, die verschiedene hydraulische Aktivität haben, begründet. Das ermöglicht die Erzeugung des selbstverdichtenden feinkörnigen Betons auf der Basis eines modifizierten Bindemittels, die die Klasse B30-B50 und höher, hohe Wasserundurchlässigkeit W12 und Frostbeständigkeit F300 hat. Bei der Einführung in die Zusammensetzung von gewöhnlichen Bauzementen eines komplexen mineralischen Zusatzstoffes mit dem ausgewählten Körnungs- und Mineralbestand wird durch sein Eindringen in zwischenkörnigen Raum des Basiszements die Verdrängung freien Wassers gewährleistet, was die Senkung des Wasserbedarfs des Basiszements um 10-25% bei gleichzeitiger Erhöhung der Beweglichkeit um 30-50% und wesentlicher Verbesserung anderer bautechnischer Eigenschaften ermöglicht. Der effizienteste bedingt hydraulisch passive Feinstfüllstoff ist das Karbonatmehl, und hydraulisch aktiv ist der Feinstfüllstoff Typ «Mikrodur R-X», und der mäßig hydraulisch aktive Feinstfüllstoff ist demgemäß die Mischung des Karbonatmehls und des Feinstfüllstoffes Typ «Mikrodur R-X» im Verhältnis 30%: 70%.

Aufgrund der experimentellen und Betriebsforschungen wurde festgestellt: für den selbstverdichtenden feinkörnigen Beton mit hydraulisch aktivem Feinstfüllstoff ist eine intensive Festigkeitsentwicklung in den ersten 24 Stunden (bis 40%) und die Erhöhung der Endfestigkeit bis 100 MPa kennzeichnend. Bei der Einführung in die Zusammensetzung des modifizierten Bindemittels eines bedingt passiven Feinstfüllstoffes (Karbonatmehls) in der Menge von 40% ist eine verhältnismäßig langsame Festigkeitsentwicklung (25% im Zeitraum bis 3 Tagen) und mäßige Wärmeabgabe kennzeichnend, was eine wichtige Voraussetzung für seine Verwendung beim Bau von massiven Konstruktionen aus monolithischem Stahlbeton darstellt.

Ansprechpartner/ Autors:

Ph.D, Aleksey Konstantinovich Djatlov Dyatlovak@mail.ru
Gorgeostroj
Letnikovskaya. 11/10
1115114 Moscow

Alekseev V., Dipl.- Ing, Department of Technology of Binder materials and concrete, Moscow State Building University

Dr. Kharchenko I., prof., Department of Technology of Binder materials and concrete, Moscow State Building University

Dr. Kharchenko A., Director, "GORGEOSTROJ

Dr. Piskunov A., Director, Department of Transport building of "Mosingproject"

Management structure formation and properties of sprayed concrete in tunnel construction

Underground space development, increasing underground, and transport building of large cities is one of the efficient solutions for transport infrastructure development. According the existing programme of large-scale subway construction in Moscow, envisaged in the period up to 2020 year planned introduced 150 km of new lines and 75 station complexes. So on-time, in less than 10 years will increase by almost 100% built over the previous 80 years.

The intensive development of underground construction you want to apply, of new technological and design solutions, the use of efficient materials, modernize their production. It is known that the construction of underground structures is the most consuming and expensive building process, despite a number of achievements in this field. However, the use of underground space for the construction of transport structures remains one of the most effective ways to create a system high-speed traffic flow and space-saving solutions, especially in the areas of big cities. All this suggests that the pace and scale of development of underground space in the future will be increase based on modern technology and the widespread introduction of new materials.

One of the innovative ways tunneling technology is shotcrete (sprayed concrete), which allows concreting formless method to provide a set of concrete required strength after 24-72 hours. The use of this technology for the development of attachment will provide significant savings in the cost, the complexity and duration of the construction of tunnelling building. [1]

In shotcrete technology fundamentally distinguish two way of applying shotcrete "wet" and "dry". When using the "dry" method, blown jet of compressed air to dry mixture is mixed with water directly into the nozzle, before flying to the surface. At the "wet" method - finished mixture is loaded into a sealed reservoir applied to the surface by compressed air. Assuming, that is "dry" method is advisable to apply for the job of a small volume (eg for repair) and in special cases, when there are long distances feed mixture and frequent breaks. The method of "wet" spraying is advisable to apply in all cases where it is possible to ensure regular deliveries of concrete with stable desired properties. [2]

Currently under construction tunnel constructions both in foreign and russian practice is effectively applied the technology NATM (New Austrian Tunneling Method), which is an integral part of the shotcrete. New Austrian Tunneling Method way to find effective application in the construction of tunnels in massively fractured rock, as well as soft and even loose rocks. A good example of using this method in tunneling in the sand can serve as construction lines underground in Vienna, where the tunnel route is laid in tight sands at depth 8-12 m from the surface. In this case, the deformation at the surface of the earth, in tunneling were not registered.

Technology of sprayed concrete is continuously improved and developing, is considering increasing the efficiency of labor protection and improvement of the conditions of industry. For example, the company "Gumi-Kumagai" (Japan) and "BASF" (Germany), nearly simultaneously offered to the market building materials powder-supressing special additive, which is incorporated in dry concrete mix, which lowers the dust formation to about 5 mg / cub. m or less.

The company "Theis" (Japan) has developed a high-performance (6 ... 12 cub. m / h), semi-automated system for preparation and application of shotcrete mixture with remotely controlled nozzle. This complex has been successfully applied in the construction of a number of railway traveler's tunnels. The basis of the technological scheme are two para-technological-parallel lines, the combined operation of mixing the solution at the stage of preparation of the concrete mixture. Japan Association for the construction of tunnels “Japan Tunnelling Assotiation” sprayed concrete method is recommended for effective solution of the whole complex of problems in the construction of tunnel structures. [2,3]

In many countries, the technology of shotcrete used in the lining of mine workings and up to 90% of the total work. This technology is effective when the device shaft lining, lining canals, reconstruction and repair of buildings and structures with complex geometry, mounting coastal slopes, creating liners for swimming pools and water treatment facilities, etc.

According to the technical conditions, required strength shotcrete at the age of 28 days must be at least 30 MPa, in age of 1 day - not less than 10 MPa; the beginning and end of the setting in the presence of a water inflow - 1 min. and 2 min., in the absence of water production is possible to have a beginning and an end setting - 10 min. and 30 min accordingly.

During the building of tunnels is especially important to take into account the tensile strength in bending, because this indicator has a significant stressed determines the fracture toughness, durability and operational reliability.

The existing russian technology base and the use of conventional methods using the design of concrete not effectively for working compensation-shotcrete work to create designs. In this context, exist the problem of adaptation quality shotcrete with reference to specific technical conditions and local requirements object construction. [3]

The main factors increase the performance of shotcrete for tunnel constructions can be formulated in next following abstracts:

-Improved homogeneity of the concrete structure through the use of fine-grained concrete;

-Increase density stacked mixture by optimizing particle size distribution of aggregates and binder;

-Improve the microstructure of concrete by introducing high-dispersed component in the base binder;

-Increasing the flexural strength and fracture toughness of steel by introducing and polypropylene fibers;

-Use of new chemical additives plasticizing and water-retaining action, new hardening accelerators and complex modifiers.

At the same time, one of the main factors that determine the quality of shotcrete is properly chosen concrete recipe concrete mix, taking into account the quality of cement used, microfillers, types of aggregates, additives (regulator setting and hardening, plasticizers). At the same time, the design of shotcrete compositions are based on the same principles as in the design of conventional concrete: optimal consumption of cement with a minimum water-cement ratio, the optimization of particle size distribution of aggregates based from the condition to reduce intergranular emptiness, etc.

Effective ways to improve the quality of monolithic constructions, constructed with the use of shotcrete is the introduction of its constituent fibers of glass, polypropylene, carbon or steel fiber, which is uniformly distributed in the volume of construction. This will provide increased strength of sprayed concrete in tension and the bending, improved crack resistance, water resistance and durability.

To improve the physical and mechanical properties of sprayed concrete at the Department of binding material and concrete of Moscow State Building University studies were conducted on-time processing of special composite binders for shotcrete, which includes microfillers with a specially selected mineral and granulometric composition. This provides a mixture with variable viscosity, the minimum rebound, rapid set of early strength of concrete and increased durability.

On the basis of experimental carried out studies established that the introduction in the concrete mixture of 12-24% by weight of cement microfiller provides shotcrete following its properties: plasticity of the mixture increases and decreases its segregation; lowers the abrasion of parts and hoses; improved adhesion of fresh concrete mix with neighbouring layers at spraying process and, therefore, reduces the consumption of the accelerator, which positively affects the ultimate strength and hardening of concrete; increased adhesion to various rocks and between the layers of shotcrete; increases the ultimate strength of hardening concrete; increases resistance to corrosion of alkaline and sulphates; reduced permeability and increased frost resistance of shotcrete; reduces the amount of rebound. [4]

Microfiller choice based on the requirements of optimal particle size and chemical composition compatible, stability and constancy in properties, the ability to hydration hardening. Majority microfillers presented in the russian market of presented different side various waste products, such as microsilica and fly ash. These micron-fillers are characterized by an unstable particle size and physico-chemical properties. Among the microfillers allocated microcements with stable particle size and constancy of physical and chemical properties, such as "Mikrodur" and similar, which are made by air separation milled mineral components. [5]

In order to study the effect of different microfillers the properties shotcrete, studied various composite binders based on Portland cement. As a part of the base binder used Portland cement of Novorossiysk plant M500 D0 with the content S3A≤3,5% and specific surface area Ssa = 3150 sq. cm / g. As microfiller used microcement "Mikrodur RX» with the grain size of not more than 6 microns (Ssp = 22000 sq. cm / g). The fine aggregate was presented with quartz sand Mansurovsky career (the fineness modulus M = 2.4) and Litvinovsky career (M = 0.9). As the fiber used polypropylene fiber POLIARM (length 50 mm, thickness 0.6mm, width 1,2 mm.) And steel fiber Dramix 3D 45 / 50BL (length 50 mm., Thickness 1.05 mm,). For higher workability of the mixture at data water cement ratio used plasticizers - ST 5.0, MC-PowerFlow 3100, Sika Visko Crete 225 based polycarboxylate. Testing of the samples were carried out in accordance with GOST 10180-2012

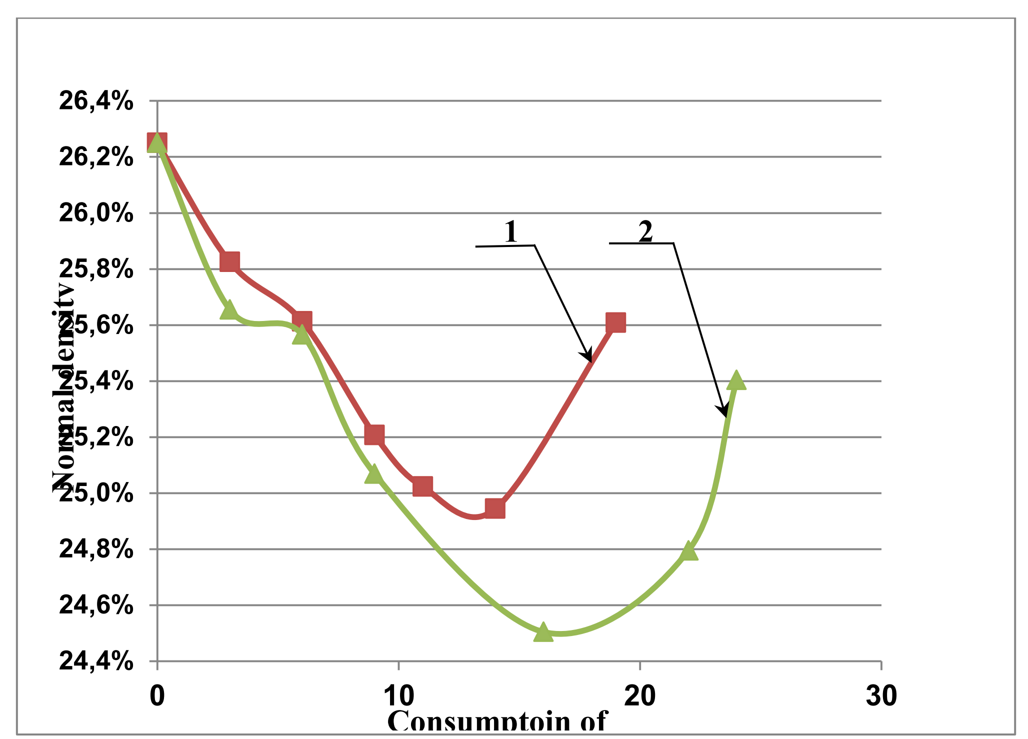


Figure 1. Dependence of influence on the content of microfiller (MH) to a normal denseness (ND) cement paste: 1 -compositional binder with the addition of microcement RU, 2 - composite binder with microcement RX.

It was established experimentally that the introduction of microcement in the cement, a decrease of normal density binder due to displacement of the free water from the intergranular space binder with a corresponding increase in the packing density of the binder and an increase in its average density (see Fig. 1). Depending on the type of microcement and its dosage in the composition of the composite binder (CB) changing in the range from 1 to 23%. In this case, the maximum reduction normal denseness of CB was observed when introduced microfiller type «RX» (size of granules less 6 microns-95%) at a dose of 12-24%. Increasing the share of microfillers as part of CB causes a reduction in water demand CB, and at the distance, increased further over the optimal dosage of the observed higher-water demand in proportion to the number of microfiller inputted into the composite binder. This effect explains additional extendable of ordinary cement grains due the excessive content of fine particles of the composition's microcement, is not able to fully accommodate completly in the interstitial voids of the cement.

Quality of sprayed concrete determined also quality of inert aggregate and filler used. Used process equipment and years of experience in the application of sprayed concrete allows us to formulate a number of requirements to be satisfies quality aggregates used: the maximum diameter of the aggregate should not exceed 8-10 mm; content of fine particles smaller than 0.125 mm, not less than 5.4% and not more than 8.9%; content of crushed material and non-cubic ("flakiness grains") of up to 10%

To determine the effect of particle size and content of the sand microcement at the properties of sprayed cocncrete, used sands with different fineness modulus, as well as composite binders, containing in its composition microcement with different particle sizes. The test of blurring small cone was conducted in according with GOST 310.4-81. For the preparation of concrete mixtures used 3 types of binder (Portland cement M500 D0, Portland cement with the addition of microcement RU, Portland cement with the addition of microcement RX) and 3 types of sand, which differ in fineness

module with Mf = 0.9; 1.9; 2.4. The ratio c / a = 1.5; w / c = 0.4; dosage superplasticizer - up to 2% by weight of cement.

Table 1: Dependence of the concrete mix to increase the workability and the compressive strength of the fineness module and particle size of the aggregates, content and type of microcement

№	Binder	Cement, %	R-X, %	R-U, %	Fineness module of sand	Diameter of blurring, mm.	The strength of concrete in compression, MPa
1	C-500	100	-		0,9	245	41,2
2	CB-1	85	-	15	0,9	270	46,5
3	CB -2	85	15		0,9	290	51,1
4	C -500	100	-		1,9	255	49,5
5	CB -1	85	-	15	1,9	275	53,5
6	CB -2	85	15		1,9	300	57,0
7	C -500	100			2,4	270	53,7
8	CB -1	85		15	2,4	315	58,6
9	CB -2	85	15		2,4	330	61,1

As a rule, the preparation of concrete mixes used inert filler is a local material granulometric composition which is difficult to manage, and it is even more difficult appointed. Therefore, to study the structure and properties of sprayed concrete that contains quartz sand of different particle size. At the same time, developed formulation enables us to use sands with different fineness modulus of the order of 2.5 (coarse sands) to 1.0 or less (silty sands). This allows expand the material basis for the widespread introduction of a building practice. [5]

Adding fiber in the concrete on the composite binder and its distribution in the system, improves crack, deformative performance and durability of concrete. Were conducted searching of fine concrete with fine aggregate on M = 1.9 with the ratio a/c= 1.5; w/c = 0.4; dosage superplastisizer - 0,3 ÷ 1,5% by weight of cement (Table. 2). 3 type of binder and type 2 fibers with control samples without fiber. Tests were conducted, were in accordance with GOST 10180-2012.

Table 2. Dependence of tensile strength of concrete in bending on the type and content of microcement with the base binder

№	Binder	Cement, %	R-X, %	R-U, %	Fiber	The strength of concrete in compression, MPa
1	C-500	100	-	-	Without fiber	6,8
2	CB-1	85	-	15	Without fiber	8,5
3	CB-2	85	15	-	Without fiber	9,1
4	C-500	100	-	-	polypropylene	8,9
5	CB-1	85	-	15	polypropylene	11,9
6	CB-2	85	15	-	polypropylene	13,1
7	C-500	100	-	-	steel	12,7
8	CB-1	85	-	15	steel	15,9
9	CB-2	85	15	-	steel	16,7

In order to study the microstructure were complex studies using a scanning electron microscope XL 30 ESEM-FEG. We investigated samples of hydrated binder and contact zones "filler-fiber-binder." During the research it was noted sufficiently uniform distribution of fibers in the bulk of the cement stone and concrete in the volume of the composite thin knitting visible tumors and partially unreacted fine particles-

dispersed binders of RX and RU (see. Fig. 2 and 3). In the course of engaging in the hydration of smaller particles in binders CB-1 and CB-2 to create a more dense packing of the binder and the contact zone. Through general reduce the particle-binder due to the use of dispersed additives, expanded degree of hydration. In the area of "binder-fiber" allocated stand-hydrate dispersed particles of RX and RU, which providing tight contacta fibers with a binder.

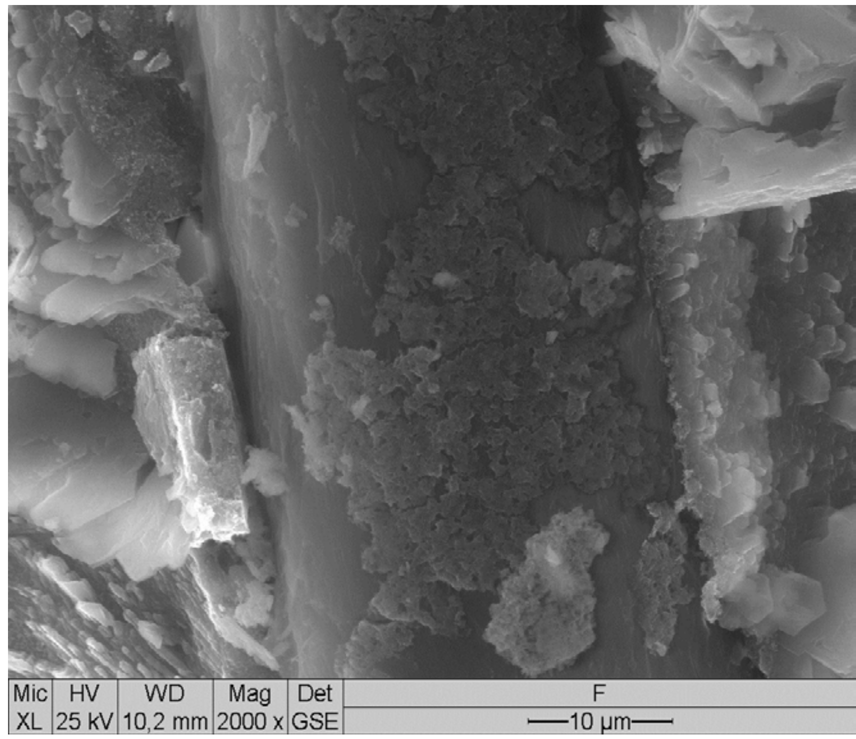


Figure 2. The contact area of the hydrated composite binder and steel fiber.

The total volume of voids mixture microfillers polidispersing graining composition is substantially lower than emptiness microfillers monodispersing composition. Introduction of microfillers in the base cement significantly increased packing density of the composite binder, and improve its properties, through the creation of an additional amount of fine growths of microcement provides the strength and density of the contact zone "hydrated cement – element of agregate". However, it should be noted that the most dense arrangement of particles in the micro and micro level in the system "water - binder - filler" with optimal technological characteristic requires the selection of concrete and the optimal dosage microcement and chemical additives.

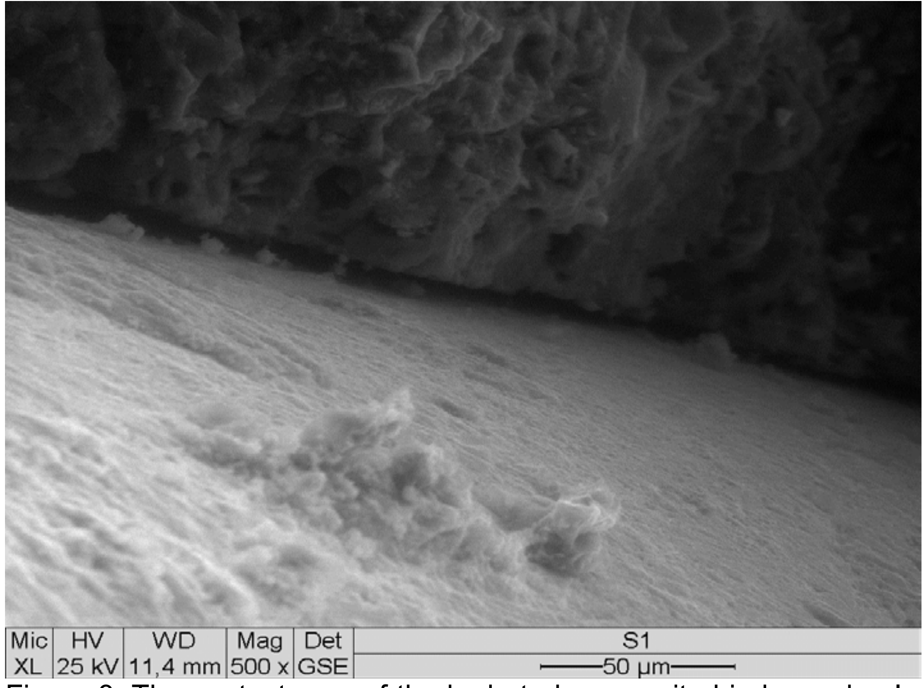


Figure 3. The contact area of the hydrated composite binder and polypropylene fibers.

As a result of the experimental data was set that the formation of the concrete structure, the value of total porosity and the parameters of capillary-porous structure at the macro and micro level depends not only on the w/c ratoi and the degree of hydration, but also on the type and quantity of microfillers used. In this microfill evaluated not only on the subtleties of crushing and the specific surface area, but also on the characteristics of its size's particle and mineral compound. The experiment found that the optimization of particle size distribution of the binder increases the physical and technical properties of concrete based on it.

The mobility to a certain extent also affects the fineness module (Mf) of sand. Table 2 shows the results of searching.

Based on the results of the research, followed after following conclusions:

1. Obtain the composition of the concrete flexural strength of 15 MPa on concrete with fine aggregate (fraction less than 5 mm.).

2. Introduction of microfiller (such as microcement, containing particles less 6 um-95%, 1 microns-10%, 100 nanometres-1%) of 15-25% in the base Portland cement allowed improves the workability of the mixture to 25% under the same or lower w/c ratio in while maintaining the alowability of the concrete mix.

3. With the introduction of the composite binding microfiller (microcement type of "Mikrodur") improves the construction and technological properties of sprayed concrete: workability of mixture, flexural strength and compression.

4. Studies of the microstructure of concrete on the basis of compositional binder with microcement possible to establish a quality contact zone as steel and polypropylene fibers with hydrated cement stone, increasing the packing density of the composite binder, which is the main prerequisite for building constructions with high strength. and durability.

References:

1. Oreshkin D, Kaptsov P, M Nikolaeva. Prospects for development of methods shotcrete / Scientific Review, 2013, №9.

2. Bykov A. Modern technology attachment workings shotcrete / Mining informational and analytical gazette (Scientific and technical journal), 2004, №2.

3. Begalinov A, Serdaliev E, Almenov T. Ways to improve the quality and efficiency of shotcrete in underground conditions / Mining informational and analytical bulletin (scientific and technical journal), 2013, №5.

4. Bazhenov Y, Demyanova V, Kalashnikov V. Modifies high-quality concrete / Scientific edition.- M: Publishing ABU, 2006.

5. Bazhenov M, A Kharchenko A. A study of certain properties of the cement with the high-disperse addition / Science and Technology of Volga region, 2012, №5.

Autors:

Alekseev V., Dipl.- Ing, Moscow State Building University. 634586@mail.ru

Dr. Kharchenko I., prof., Moscow State Building University. iharcenko@mail.ru

Dr. Kharchenko A., Director, "GORGEOSTROJ. gorgeostroj@mail.ru

Dr. Piskunov A., Director, "Mosingproject"

Palecki, S.

Einfluss der Alterung auf die innere und äußere Schädigung von Hochleistungsbeton unter Frost- und Frost-Tausalzangriff

Einleitung

Beton ist in der Praxis verschiedenen Umwelteinflüssen ausgesetzt, die die Dauerhaftigkeit unterschiedlich stark beeinträchtigen können. Die Gewährleistung eines ausreichenden Widerstandes gegenüber Frost- bzw. Frost-Tausalzangriff ist ein Faktor für die Errichtung von Bauwerken mit langer Lebensdauer, weshalb die Überprüfung der Eignung einer Betonmischung unter Frost-Tausalz Exposition notwendig ist. Für eine entsprechende Simulation eines derartigen Angriffs unter Laborbedingungen stehen verschiedene Prüfverfahren zur Verfügung. Als zuverlässige und repräsentative Methode hat sich der CDF/ CIF-Test erwiesen, der, wie auch andere Prüfverfahren aus Konformitätsgründen ein Prüfalter von 28 Tagen vorschreibt, obwohl in der Praxis Bauteile häufig erst zu einem späteren Zeitpunkt Frost-Tau-Wechseln ausgesetzt sind. Aufgrund bisheriger Erfahrung zeigt sich insbesondere bei Betonen mit Zusatzstoffen, wie sie z.B. bei hochfesten Betonen eingesetzt werden, eine Beeinflussung der Prüfergebnisse vom Zeitpunkt der Frost-Tausalzprüfung. Während bei Normalbetonen Literaturangaben zufolge häufig von einer positiven Beeinflussung des Prüfalters auf den Frost- und Frost-Tausalzwiderstand berichtet werden konnte, belegen eigene Untersuchungen an Hochleistungsbeton, dass sich sowohl die äußere wie auch innere Schädigung mit zunehmendem Prüfalter negativ verändert. Hierbei ist zu bemerken, dass im Rahmen andere Forschungsarbeiten an Normalbetonen lediglich die Abwitterung zur Beurteilung herangezogen wurde. Eigene Vorarbeiten zeigen aber auch eine Beeinflussung des Prüfzeitpunktes auf die innere Schädigung. Im Rahmen eines DFG Forschungsprojektes sollte sowohl an neu hergestellten Betonen sowie an 8-9 Jahre alten labor- bzw. freigelagerten Proben systematisch überprüft werden, wie sich die Schädigungsparameter und Transportmechanismen in Abhängigkeit der Zeit verändern. Der Beitrag stellt einen Auszug der Forschungsergebnisse vor.

Grundlagen

Bei einer Frost- oder Frost-Tausalzbelastung kann es sowohl zu einer äußeren aber auch inneren Schädigung des Betongefüges kommen. Die äußere Schädigung zeigt sich in Form von Abwitterungen der obersten Zementsteinschicht, während für die innere Gefügezerstörung die Bildung von Mikrorisssystemen charakteristisch ist. Beide Schadensarten müssen nicht miteinander gekoppelt und auch nicht gleich stark auftreten.
Wie inzwischen allgemein bekannt ist, handelt es sich bei der Frostschädigung im Wesentlichen um einen dynamischen Prozess, der im noch nicht kritisch gesättigten Beton beginnt. Die Flüssigkeitsaufnahme erfolgt zunächst kapillar und bewirkt unter isothermen Bedingungen eine maximale Sättigung des Porenraumes von ca. 90%. Eine Überschreitung der kritischen Sättigung und damit Gefügeschädigung infolge der 9%-ige Volumenausdehnung des Eises entsteht erst aus der Feuchteaufnahme durch das sogenannte Frostsaugen, das während der zyklischen Frost-Tau-Wechselbelastung auftritt. Der kritische Sättigungsgrad hängt dabei von der Betonzusammensetzung und vor allem der Porosität ab. Der Prozess der mit der

Sättigung des Betons verbunden ist wird durch das Mikroeislinsemodell von Setzer beschrieben [1]. Für die Lebensdauer einer Betonmischung unter einer Frostbelastung ist aber vor allem die Sättigungsgeschwindigkeit von wesentlicher Bedeutung, welche ebenfalls von der Betonzusammensetzung, der Porosität und der Porenstruktur abhängig ist [2],[3].
Bei einer äußeren Schädigung sind für den Umfang des Frost-Tausalzschadens vor allem der Gehalt und Gradient der Chloride bzw. der Taumittellösung, aber auch der Feuchtegradient, sowie die Aggressivität und Zusammensetzung der Taumittellösung verantwortlich. Einflussfaktoren wie der Grad der Karbonatisierung, die Porosität und Porenverteilung des Betons spielen auch hier eine entscheidende Rolle. Bei einer Belastung mit Tausalzen überlagern sich im Gegensatz zum reinen Frostangriff verschiedene Phänomene. Im Vordergrund stehen hier vor allem Phasenumwandlungen, wie sie von Stark und Ludwig beschrieben wurden [4], sowie Chromatographieeffekte.
Hinsichtlich des Einflusses des Betonalters auf den Frost- und Frost-Tausalzwiderstand, lassen sich in der Literatur unterschiedliche Aussagen finden. So wird in [6] grundsätzlich von einem positiven Einfluss der Alterung auf den Frost-Tausalzwiderstand von Beton berichtet. Die Arbeiten zeigen vergleichbare Ergebnisse von nach 28 Tagen geprüften LP-Betonen und Betonen ohne LP Mittel, die erst später der Slab Test Prüfung unterzogen wurden. Eine Verbesserung der Dauerhaftigkeit belegen auch Untersuchungen von SCHIEßL und BRANDES [10], bei denen an Normalbetonen und unterschiedlicher Lagerung durchweg geringere Abwitterungsmengen mittels CDF-Prüfung gefunden wurden. Andere Forschungsarbeiten [2],[5],[12] berichten hingegen von einer mit der Zeit deutlich zunehmenden Verschlechterung des Frost-Tausalzwiderstandes, was teilweise mit dem Einfluss der Karbonatisierung erklärt werden kann.
Die getroffenen Aussagen beschränken sich in der Regel aber lediglich auf das Abwitterungsverhalten und berücksichtigen nicht mögliche Veränderungen einer inneren Schädigung in Abhängigkeit der Zeit. Da sich infolge längerer Lagerung bzw. höherem Betonalter die Struktur des Gefüges, d.h. Porenverteilung und Porosität, sowie die Phasenzusammensetzung, und damit auch die Transporteigenschaften verändern, spielt diese eine wichtige Rolle bei der Beschreibung des Alterungseinflusses auf die Dauerhaftigkeit von Beton. Bei älteren Betonproben kommt es in erster Linie zu einer verstärkten Austrocknung der Randbereiche. Dadurch tritt bei Wasserlagerung eine höhere kapillare Feuchteaufnahme ein. In [11] wird von einer mit der Zeit zunehmenden Erhöhung der gefrierbaren Wassermenge berichtet. CWIRZEN und PENTTALA fanden in ihren Untersuchungen an silikahaltigen hochfesten Betonen heraus, dass sich die chemische Zusammensetzung der Kontaktzone nach längerer Lagerung verändert und die Rissbreiten innerhalb der Übergangszone infolge Selbstaustrocknung zunehmen [6]. In [9] wurde bei selbstverdichtenden Betonen ein negativer Einfluss späterer Prüfzeitpunkte auf den Frostwiderstand beobachtet. BRAMESHUBER und SPÖREL [8] fanden wiederrum in Untersuchungen an ausgelagerten Betonproben unter XF3 Exposition einen mit der Zeit zunehmenden Frostwiderstand, wobei die Proben dauerhaft einem zusätzlichen Angebot an Wasser ausgesetzt waren.

Prüfprogramm

Zu Klärung des Einflusses des Prüfalters auf den Frost und Frost-Tausalzwiderstand enthielt das aufgestellte Prüfprogramm neben der CDF/ CIF-Prüfung [13], [14] die Bestimmung verschiedener materialspezifischer Kennwerte. Die Messmethoden und Prüfverfahren wurden dabei an insgesamt 19 unterschiedlichen Betonmischungen mit

Variation der Zementart, des w/b-Wertes und der Zugabe an Zusatzstoffen durchgeführt. Es wurde der Bindemittelgehalt je nach w/b-Wert konstant gehalten und ein Austausch von Zement durch Zusatzstoffe im Verhältnis 1:1 vorgenommen. Neben einem Portlandzement CEM I 42,5R wurde ein CEM III/A 42,5R LH/NA verwendet. Als Gesteinskörnung kam Basaltsplitt mit einem Größtkorn von 16 mm zur Anwendung. Sowohl der Zement als auch das Fließmittel auf Polycarboxylatetherbasis waren mit den Produkten identisch, die in dem EU Projekt CONLIFE [5] verwendet wurden. Bei den CEM III Betonen wurde aus Kapazitäts- und Zeitgründen die Variation des w/b-Wertes auf ein Minimum reduziert.

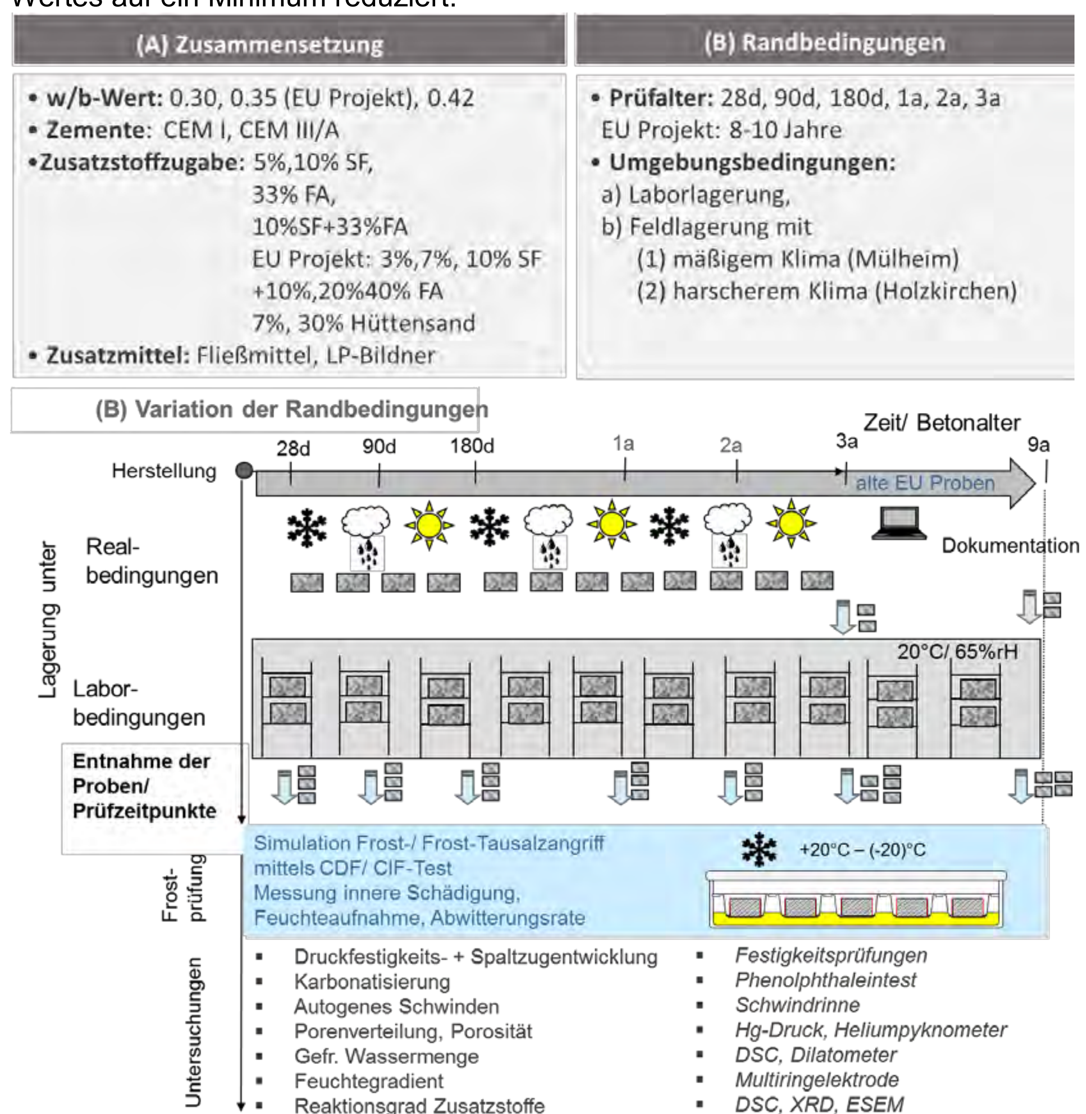


Abbildung 1: Übersicht der Variationsparameter und des Prüfprogramms

Das Prüfprogramm gliederte sich in die Abschnitte Labor- und Feldversuche. Die Proben für die Feldlagerung wurden nach der 6 tägigen Wasserlagerung bis zum Alter von 14 Tagen bei Laborklima (20°C, 65% rel. Feuchte) gelagert. Anschließend erfolgte der Transport von jeweils 2x3 Proben je Serie zu den Teststationen. Die Proben für die Laborlagerung wurden zeitversetzt in 2 Chargen betoniert und bis zu einem Alter von 3 Jahren in der Klimakammer gelagert. Die CEM III Betone verblieben in allen Fällen

einen Tag länger in der Schalung. Die Proben erfuhren bis zum 28. Tag die gleiche Vorlagerung nach der Herstellung wie die feldgelagerten Proben.
Es wurde über die Zugabe des Fließmittels eine gleichbleibende Konsistenz (F3) angestrebt sowie ein mittlerer Luftporengehalt im Frischbeton von 1% bei den nicht LP Betonen. Insbesondere die CEM III Betonen wiesen allerdings durchweg ein geringeres Ausbreitmaß auf als die CEM I Betone (F2).
Es wurde zu den jeweiligen Prüfzeitpunkten die Druckfestigkeit sowie die Spaltzugfestigkeit an je 3 Proben bestimmt. Abbildung 2 zeigt die Druckfestigkeitsentwicklung der Betone über die Zeit. Aus Kapazitäts- und Zeitgründen wurde bei einigen Serien die Anzahl der Prüfzeitpunkte reduziert.

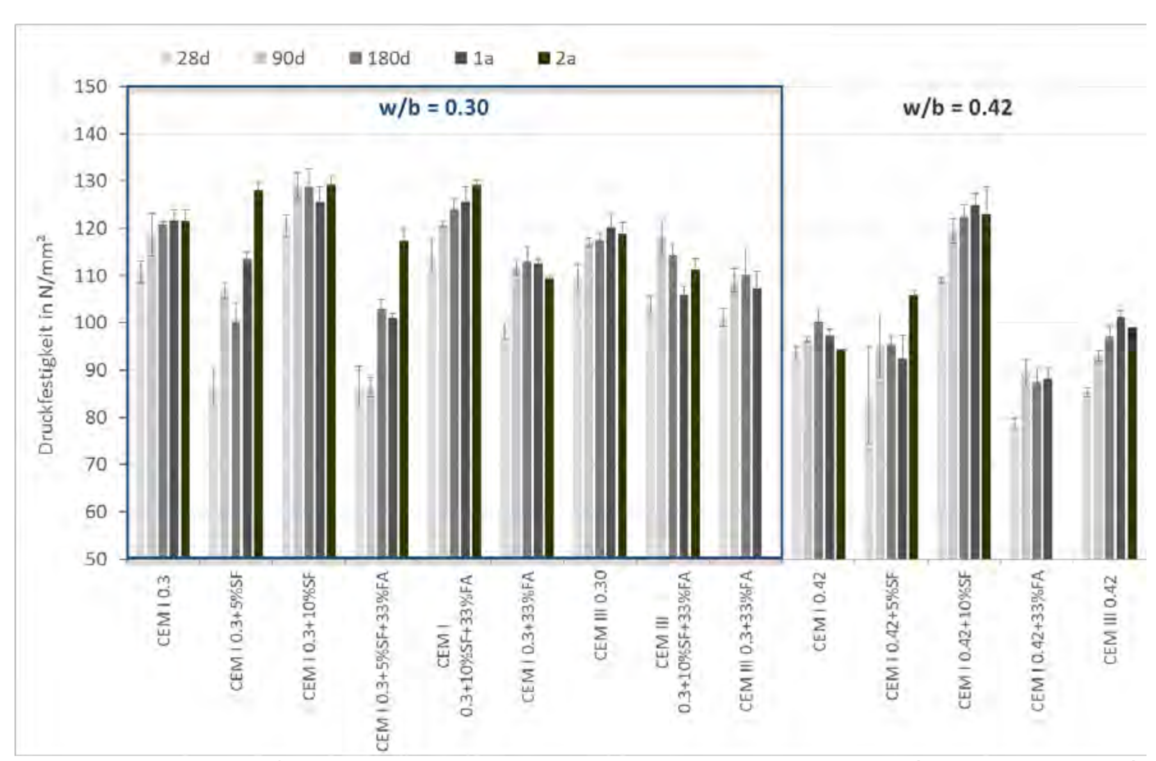


Abbildung 2: Druckfestigkeitsentwicklung der hergestellten Betone (ohne LP-Betone), dargestellt bis zu einem Alter von 2 Jahren.

Bestimmung des Frost- und Frost-Tausalzwiderstandes

Wie eingangs erläutert erfolgte die CDF/ CIF Prüfung der neu hergestellten Betonserien zu den Zeitpunkten 28d, (90d), 180d, 1a, 2a, (3a) sowie im Anschluss an die 3 jährige Freilagerung an den Teststationen 1 und 2. Es ist an dieser Stelle anzumerken, dass bei den feldgelagerten Proben nach 3 jähriger Außenlagerung vor der CDF/ CIF-Prüfung keine Schädigung festgestellt werden konnte. Weder die Ultraschallmessungen konnten eine deutliche Veränderung innerhalb des Betongefüges dokumentieren noch ließen sich visuell Schäden an der Oberfläche der Proben erkennen. Lediglich die Serie mit Flugasche und einem w/b Wert von 0,42 zeigte eine erhöhte Feuchteaufnahme während der Auslagerung. Dies spiegelte sich aber nicht bei den US Ergebnissen wieder.

Innere Schädigung

Bei der CDF/ CIF-Prüfung wurden die charakteristischen Schädigungsparameter wie Abwitterung und relativer dynamischer E-Modul sowie die Feuchteaufnahme bestimmt.

Die nachfolgende Abbildung enthält zunächst die E-Modulverläufe in Abhängigkeit der Lösungsaufnahme sowie die Feuchteaufnahme als Funktion der Zeit während der CDF-Prüfung. Es sind die Variationen der Zusatzstoffzugabe am Beispiel des Betons mit w/b Wert 0.30 und Portlandzement dargestellt. Bei den Serien mit w/b = 0.30 und CEM I Zement liegt insgesamt ein hoher Frostwiderstand vor. Nach der Referenzlagerung von 28 Tagen weißt keiner der Serien unabhängig von der Zugabe an Zusatzstoffen eine innere Schädigung nach 56 Frost-Tau-Wechseln (FTW) auf. Bemerkenswert ist allerdings die mit zunehmendem Prüfalter deutliche Veränderung des Frostsaugens. Hier kommt es sowohl während des kapillaren Saugens als auch während der Frostbeaufschlagung zu einem kontinuierlichen Anstieg der aufgenommenen Wassermenge (s. auch Abb. 4). Insbesondere die Sättigungsgeschwindigkeit und damit die Effizienz der Mikroeislinsenpumpe sind aufgrund der Veränderungen innerhalb des Porengefüges je nach Betonalter unterschiedlich stark ausgeprägt (s. Abb. 5). Man erkennt gut den Zeitpunkt, ab dem eine Veränderung des Gefüges aufgrund der Alterung eintritt. Die Ergebnisse der Feuchteaufnahme korrelieren mit dem Verlauf des rel. dyn. E-Moduls. Mit zunehmender Sättigungsgeschwindigkeit ergibt sich eine langsame aber kontinuierliche Abnahme des E-Moduls. Bei der Serie mit 10% Silikastaub kommt es beispielsweise im Gegensatz zu der Referenzmischung erst nach 180 Tagen Lagerung zu einer deutlichen Veränderung der Porenstruktur, die sich auf die Transporteigenschaften auswirkt. Danach ist die Mikroeislinsenpumpe in der Lage den Beton kritisch zu sättigen. Nach 3 Jahren Laborlagerung tritt nach 56 FTW eine signifikante innere Schädigung ein. Bei Zugabe von Flugasche geschieht dies bereits nach einjähriger Laborlagerung und 28 FTW.

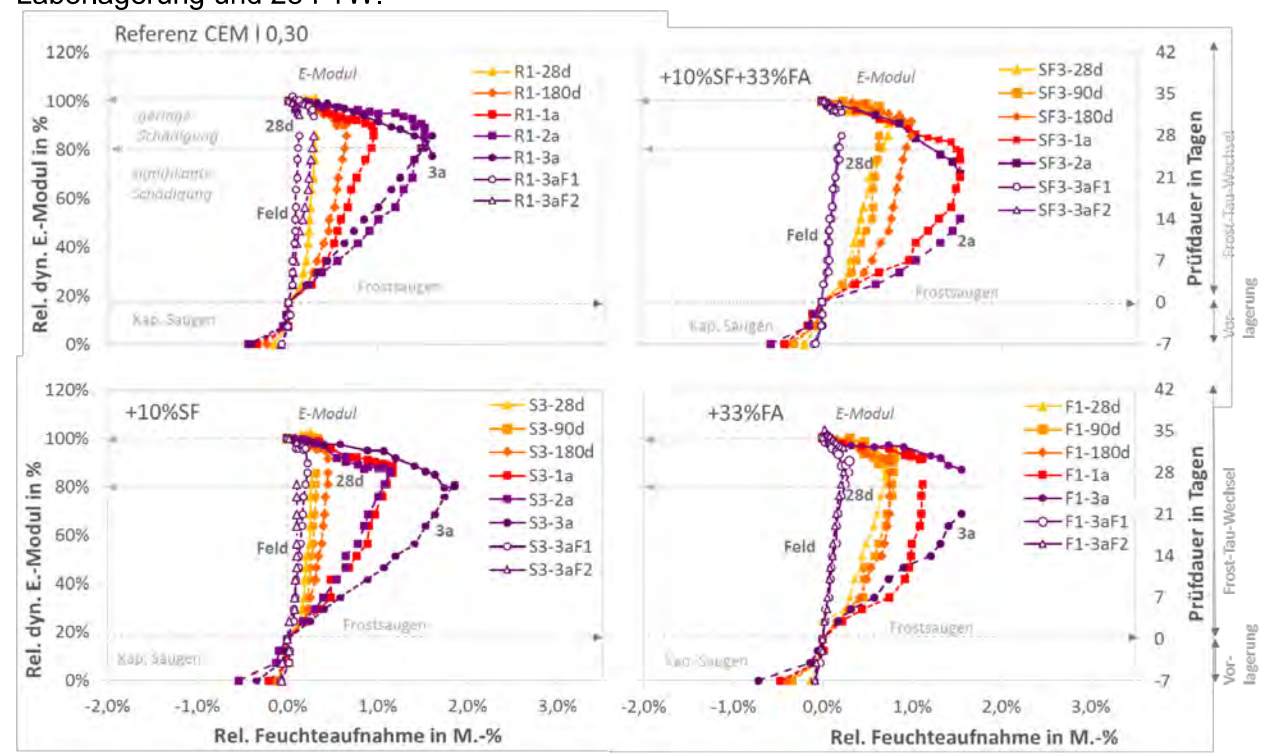


Abbildung 3: E-Modulverlauf gegenüber relativer Feuchteaufnahme sowie Feuchteaufnahme über die Zeit. Betone mit CEM I und w/b=0.30 mit bzw. ohne Silikastaub (SF) und Flugasche (FA). Ergebnisse der CDF-Prüfung bis 56 FTW.

Dies spiegelt sich auch bei der Prüfung der Betonserien mit höherem w/b Wert wieder, wenn auch die stärkere Feuchteaufnahme bzw. Zunahme der Sättigungsge-

schwindigkeit gravierender Folgen für den E-Modul Verlauf aufweist (Abb.5). Hier kommt es zu einer mit der Zeit deutlich früher einsetzenden inneren Schädigung. Ausnahmen bilden die hüttensandhaltigen Betone in Verbindung mit einem w/b von 0.30. Abbildung 4 verdeutlicht die Veränderung der Feuchteaufnahme mit steigendem Prüfalter der Serien ohne LP-Mittel.

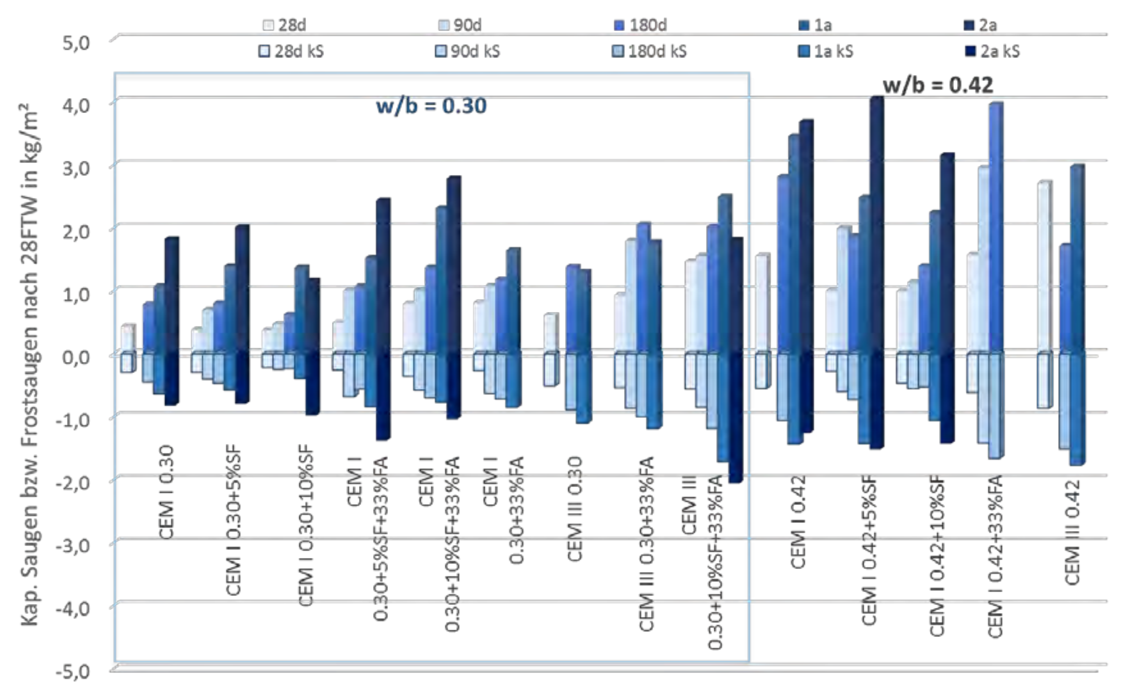


Abbildung 4: Kapillare Feuchteaufnahme und Frostsaugen nach 28 FTW während der CDF Prüfung in kg/m² aller Serien mit Variation Zementtyp, w/b-Wert und Zusatzstoffzugabe. Prüfalter 28d bis zu 2 Jahren.

Die Auswirkungen der mit zunehmendem Prüfalter höher ausfallenden Feuchtaufnahme werden aus Abbildung 5 deutlich. Hier aufgetragen ist die Anzahl an FTW bis zum Erreichen eines rel. dyn. E-Moduls von 80% bei einem Prüfalter von 28d gegenüber einem Jahr, 3 Jahren bzw. 9 Jahren (Proben EU Projekt [5]). Es ist anhand der Darstellung zu erkennen, dass je nach Zusammensetzung des Betons eine signifikante Schädigung früher erreicht wird. Dabei kann man 3 Bereiche unterscheiden.
Von dieser Entwicklung ausgenommen sind die zuvor feldgelagerten Proben, die erst nach 3 Jahren Freibewitterung der CDF Prüfung ausgesetzt wurden. Hier zeigt sich eine deutliche Reduzierung der Saugrate während der FTW Belastung. Es liegt in nahezu allen Fällen eine Stagnierung der Feuchteaufnahme vor, was mit einem Ausbleiben einer inneren Schädigung verbunden ist.
In Abbildung 6 ist auszugsweise die Porenradienverteilung, bestimmt mittels Quecksilberdruckporosimetrie der Serien mit w/b Wert 0.30 in Verbindung mit Silikastaub und Flugasche aufgetragen. Nach 2 bzw. 3 Jahren ergibt sich unter Laborbedingungen eine Verschiebung des Porenmaximums in den Bereich der Mikrokapillarporen, während die an den Teststationen gelagerten Proben eine Verfeinerung der Porenverteilung aufweisen. Dies gilt sowohl für den Kern- als auch für den Randbereich. Dies kann als ein Grund für die Zunahme der Sättigungsgeschwindigkeit angeführt werden. Daraus ergeben sich selbstverständlich auch Beeinflussungen auf das Abwitterungsverhalten (s. Abb. 7). Als Ursache ist hier in erster Linie das zusätzliche Feuchteangebot zu nennen, was zum einen zu einer Verringerung der Karbonatisierung führt, als auch

zusätzlich eine Nachhydratation ermöglicht. Außerdem kommt es durch wechselnde naß-trocken Perioden zu Kristallisationseffekte innerhalb der oberflächennahen Bereiche.

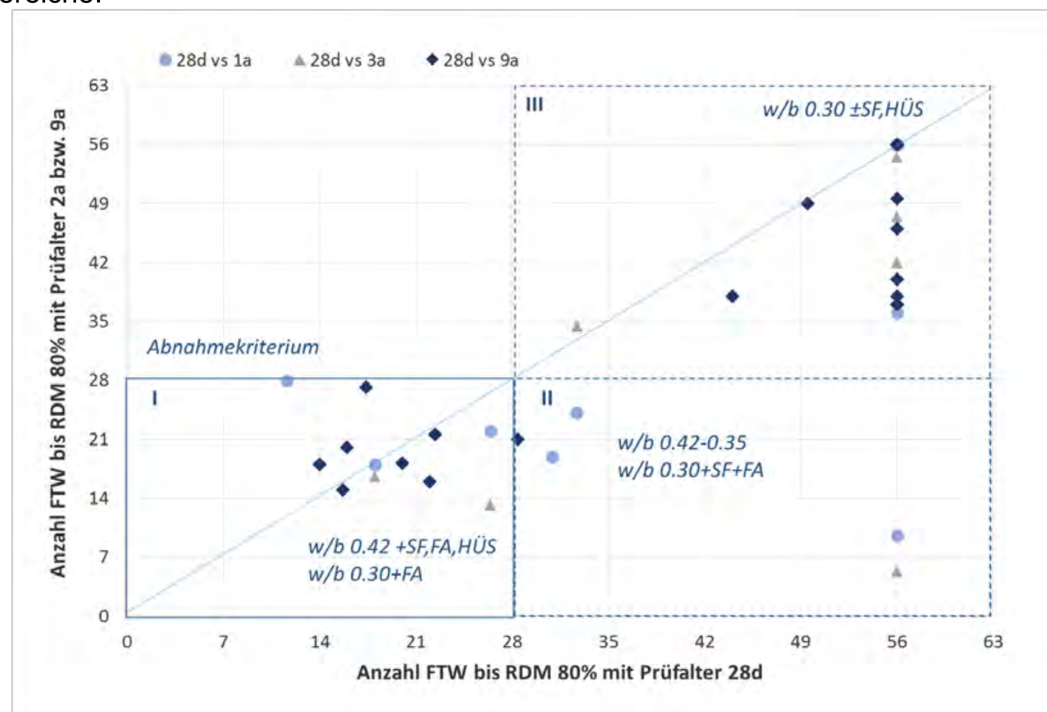


Abbildung 5: Gegenüberstellung Anzahl FTW bis E-Modul = 80%. Darstellung aller Betone mit Prüfalter 28d im Vergleich zu 1, 3 und 9 Jahren.

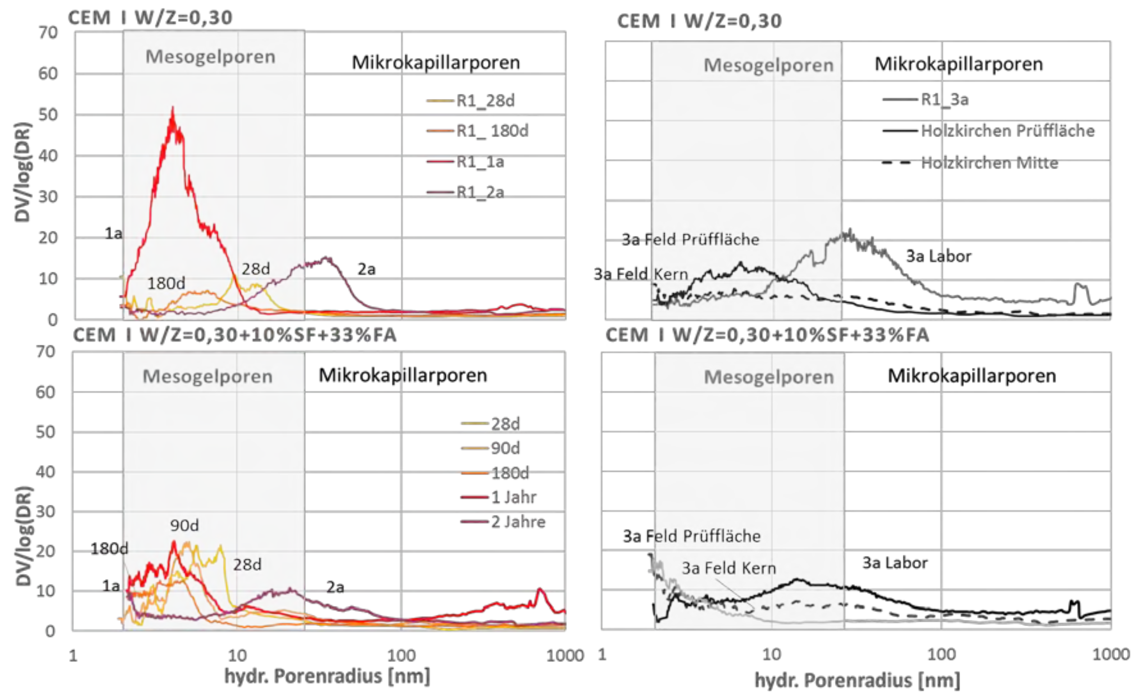


Abbildung 6: Porengrößenverteilung der Serien mit CEM I und w/b=0.30 mit und ohne Silikastaub bzw. Flugasche. Gegenüberstellung der laborgelagerten Proben zu verschiedenen Zeitpunkten und der freigelagerten Serien.

Untersuchungen der Gefügestruktur deuten, wie bereits erläutert, zum einen auf eine durch die Alterung bedingte Veränderung der Porenverteilung hin (Abb. 6), insbesondere des Verhältnisses von Mikrokapillar- zu Gelporen, als auch auf Variationen innerhalb der gefrierbaren Wassermenge. Zudem weisen zusatzstoffhaltige Mischungen Unterschiede im Austrocknungsverhalten sowie einen stärkeren Feuchtegradienten zwischen Rand- und Kernbereich auf. Auch liegt bei Flugaschemischungen (±Silikastaub) mehr gefrierbares Wasser vor, als es bei reinen Zementmischungen der Fall ist. Dies führt zu einem anderen Transportverhalten während der Befrostung.

Äußere Schädigung

Mit höherem Prüfalter weisen nahezu alle normgelagerten Proben eine Zunahme der Abwitterungsrate auf, wobei der Grad der äußeren Schädigung abhängig von der Zusammensetzung des Betons und des Zementtyps ist. Letzterer übt einen entscheidenden Einfluss auf die Anfangsabwitterung aus, da, wie allgemein bekannt ist, diese durch den Grad der Karbonatisierung bestimmt wird. Abbildung 7 zeigt den Verlauf der Abwitterung während der CDF-Prüfung der Betonserien mit CEM I und einem w/b von 0.30 mit und ohne Zusatzstoffzugabe.

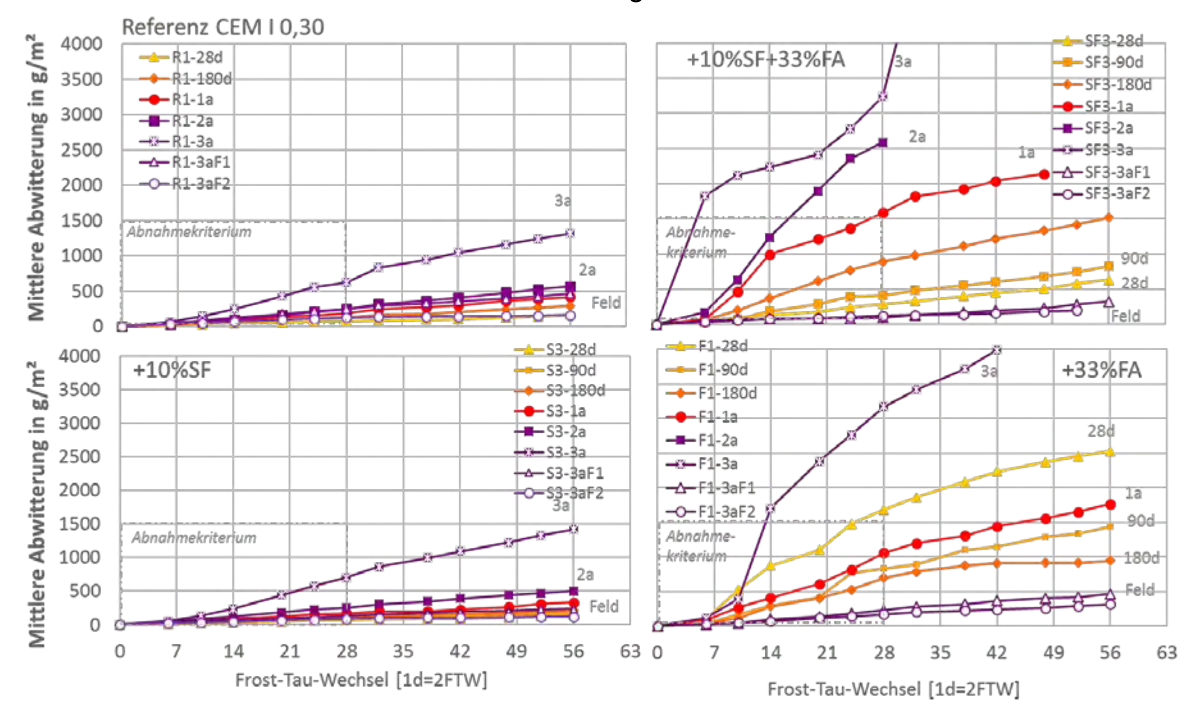


Abbildung 7: Mittlere Abwitterung bis 56 FTW der Serien mit w/b = 0.30 mit und ohne Silikastaub bzw. Flugasche. Prüfalter 28 Tage bis zu 3 Jahren. Ergebnisse der CDF-Prüfung bis 56 FTW.

Die Diagramme verdeutlichen, dass niedrige w/b Werte mit und ohne Silikastaubanteilen auch nach längerer Lagerung einen hohen Frost-Tausalzwiderstand aufweisen können. Der Einfluss der Alterung scheint sich bei diesen Betonen während der ersten zwei Jahre nur geringfügig auf die oberflächennahen Bereiche auszuwirken, wobei sich auch hier eine Staffelung der Abwitterungsrate in Abhängigkeit der Zeit ergibt. Vergleicht man die äußere Schädigung mit den Ergebnissen der Feuchteaufnahme, so zeigt sich, dass der Eintrag

von Tausalzen trotz zunehmendem kapillaren Saugens nicht bis in tiefere Schichten erfolgt. Untersuchungen zur Chlorideindringtiefe mittels Ionenchromatographie ergaben bei niedrigen w/b Werten durchweg einen nur geringen Chloridgehalt innerhalb der ersten 10-20mm, der sich in Abhängigkeit des Prüfalters nur leicht veränderte. Eine Ausnahme bildeten hier die flugaschehaltigen Betone, was scheinbar durch eine höhere Porosität der Betone sowie Chloridbindungskapazität bedingt ist [16].
Dies zeigt sich auch an den Ergebnissen der CDF Prüfung. Mischungen mit Flugasche weisen je nach Prüfalter deutlich höhere Abwitterungsraten auf, was in Verbindung mit Silikastaub nach längerer Laborlagerung in einen unzureichenden Frost-Tausalzwiderstand resultieren kann. Trägt man die Abwitterung als Funktion der Zeit auf, liegt in den meisten Fällen eine lineare Zunahme vor, wie es auch bei der Serie mit Flugasche und Silika im Gegensatz zur reinen Flugaschemischung der Fall ist (Abb. 8). Nach einem Jahr Lagerung wird das Abnahmekriterium nach 28 FTW überschritten. Es ist bekannt, dass die Zugabe von Silika in Kombination mit Flugasche zu einer Verringerung des Reaktionsgrades der Flugasche führt [15]. Bei den reinen Flugaschemischungen kommt es hingegen infolge der Alterung zu einer Verbesserung des Abwitterungsverhaltens während der CDF-Prüfung. Während die 28 Tage Referenzprüfung den Grenzwert in der vorgegebenen Zeit nicht einhält, liegt nach 90 bzw. 180 Tagen eine Verbesserung des Frost-Tausalzwiderstandes vor. Nach 3 Jahren Laborlagerung ist der Grad der Schädigung allerdings extrem erhöht, wobei hier Karbonatisierungseffekte eine erhebliche Rolle spielen.

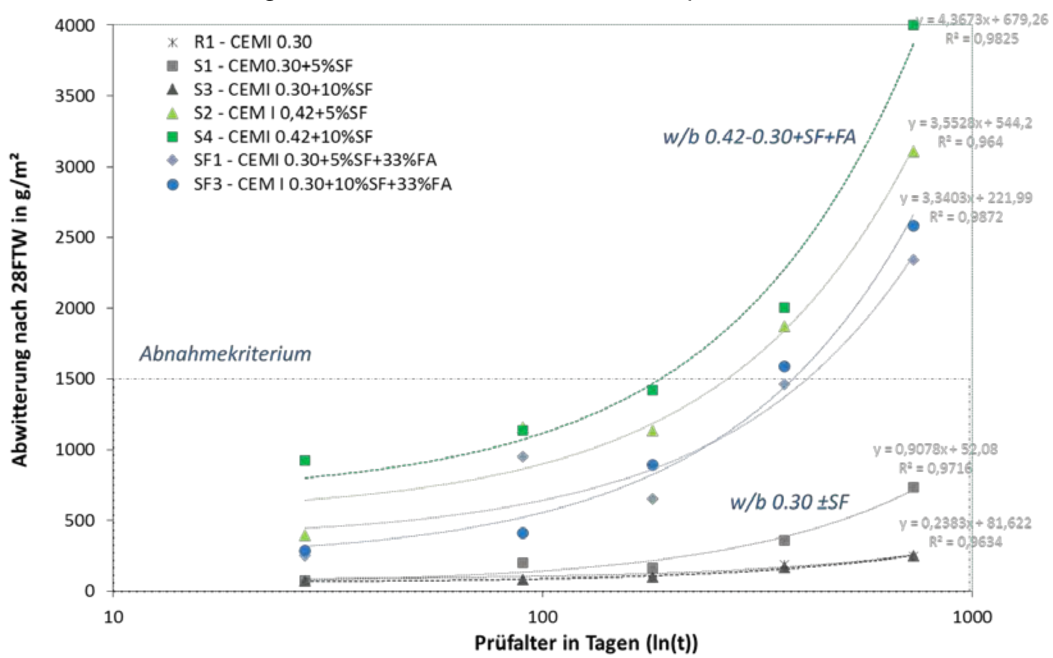


Abbildung 8: Mittlere Abwitterung nach 28 FTW einiger Serien mit w/b = 0.30 und 0.42 mit und ohne Silikastaub bzw. Flugasche als Funktion des Prüfalters in logarithmischer Darstellung. Ergebnisse der CDF-Prüfung. Ausnahmen bilden reine Flugaschemischungen und CEM III Betone mit Zusatzstoffen.

Bei den feldgelagerten Proben, die anschließend im Labor mittels CDF Verfahren geprüft wurden, ist, wie auch schon bei der inneren Schädigung beobachtet werden konnte, in allen Fällen eine deutliche Reduzierung der Abwitterung zu verzeichnen, unabhängig vom höheren Alter und der Zusammensetzung. Als Grund sind, wie bereits erwähnt, neben der Verringerung von Karbonatisierungseffekten durch das externe Feuchteangebot und die daraus resultierende Porenfüllung, Nachhydratisierung und

Kristallisationseffekte zu nennen. In allen Fällen kommt es im Randbereich zu einer Veränderung der Porenstruktur (s. Abb.6).

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass sich sowohl bei Normalbeton, als auch hochfesten Betonen die innere und äußere Schädigung bei längerer Laborlagerung negativ verändern kann. In nahezu allen Fällen konnte bei Laborlagerung eine Zunahme der Abwitterung sowie eine teilweise deutliche Verschlechterung des Frostwiderstandes beobachtet werden, was aus einer höheren Sättigungsgeschwindigkeit der Betone mit höherem Prüfalter resultiert. Verantwortlich für dieses Verhalten sind unter anderem Veränderungen innerhalb des Gel- zu Kapillarporenverhältnisses, aber auch Veränderungen durch Karbonatisierung und erhöhter Austrocknung der oberflächennahen Bereiche, verbunden mit stärkeren Feuchtegradienten zwischen Rand- und Kernbereich. Im Gegensatz dazu zeigten sämtliche Betone nach 3 Jahren Feldlagerung und anschließender CDF/ CIF-Prüfung eine deutliche Verringerung der Schädigung. Hier konnte trotz Austausch von Zement durch Flugasche oder Verwendung von CEM III Zementen eine Verbesserung der inneren Schädigung durch eine Stagnierung der Feuchteaufnahme sowie geringere Abwitterungsraten beobachtet werden. Bei der bis zu 10 Jahren dauernden Freilagerung der Proben aus [5] konnte zudem keine signifikante Schädigung an den Hochleistungsbetonen festgestellt werden.
Eine längere Lagerung unter Laborklima stellt offensichtlich keine realistische Situation dar, wie sie Betone in der Praxis erfahren. Durch Nachhydratation, geringere Karbonatisierung sowie Kristallisationseffekte unter freier Bewitterung sind Betone in der Praxis einem anderen Angriff ausgesetzt. Die Ergebnisse der 28 Tage Prüfung stellen bis auf die reinen Flugaschemischungen sowie CEM III Betonen eine gute Korrelation zu den Ergebnissen der 3 Jahre ausgelagerten und anschließend mittels CDF-Test geprüften Feldbetone dar. Damit lässt sich der Frostwiderstand zuverlässig anhand der 28 Tage CDF/ CIF-Prüfung auch bei niedrigen w/b-Werten überprüfen. Lediglich bei flugaschehaltigen Mischungen und Betonen mit CEM III Zementen, vor allem in Verbindung mit w/b Werten oberhalb von 0,30 sollte überlegt werden, ob diese vor der Frostprüfung zwar eine längere Vorlagerung erfahren sollten, diese aber unter anderen Bedingungen stattfinden müsste. Denkbar wäre z.B. eine längere Wasserlagerung mit anschließender kürzerer Trocknungsphase, so dass trotzdem zum Zeitpunkt der Frostprüfung ein definierter Feuchtegehalt der oberflächennahen Bereiche eingestellt werden kann.

Danksagung

Das Forschungsvorhaben (Pa778/3-1) wurde dankenswerterweise durch Mittel der Deutschen Forschungsgesellschaft finanziert. Die Autorin bedankt sich außerdem bei dem Leiter des Instituts für Materialwissenschaft Herrn Prof. D.C. Lupascu für die Möglichkeit der Durchführung der Arbeiten.

Literatur

[1] Setzer, M.J.: *Micro-ice-lens formation in porous solid*, J. Coll. Interface Sci., 243 (2001), Seite 193-201

[2] Auberg, R. *Zuverlässige Prüfung des Frost- und Frosttausalz-Widerstandes von Beton mit dem CDF- und CIF-Test*, Dissertation UGH Essen,1998, Mitteilungen aus dem Institut für Bauphysik und Materialwissenschaft, Shaker Verlag, Heft 4

[3] Palecki, S.: *Hochleistungsbeton unter Frost-Tau-Wechselbelastung – Schädigungs- und Transportmechanismen*, Dissertation Universität Duisburg-Essen, 2005, Mitteilungen aus dem Institut für Bauphysik und Materialwissenschaft, Cuvillier Verlag, Heft 9

[4] Stark, J., Ludwig, M.: *Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand von Beton – ein rein physikalisches Problem?;* Wiss. Zeitschrift der Hochschule für Architektur und Bauwesen, Weimar 40 (1994) 5/6/7; S. 95-104

[5] CONLIFE Project Reports, Deliverable reports 1-10, http://fasae.ibpmw.uni-essen.de/euproject, 2004

[6] Petersson, P.-E.: *Scaling resistance of concrete- filed exposure tests*, Frost of building materials , S.Lindmark. Report TVBM-3072 University of Lund, 1996

[7] Cwirzen, A.; Penttala, V.: *The influence of the Transition Zone and Aging on the Frost Durability of High-Performance Concrete*; Proceedings of international conference on durability of high-performance concrete and final workshop of Conlife, 2004

[8] Brameshuber, W.; Spörel, F.: *HOZ-Betone in Auslagerung nach XF1 und XF3*, Institut für Bauforschung der RWTH Aachen - Zwischenbericht Nr. F 878/1, 2007

[9] Friebert, M., Stark, J.: Forschungsbericht, *Selbstverdichtender Beton – Stoffliche Aspekte der Dauerhaftigkeit*, Deutscher Beton- und Bautechnik-Verein E.V., DBV-Nr. 235 / AiF-Vorhaben Nr.13418 BR

[10] Schießl, P., Brandes, Ch.: *Alterungseinfluss auf den Frost-Tausalzwiderstand von Beton unterschiedlicher Zusammensetzung*, DAfStb Abschlussbericht, 2004

[11] Fagerlund, G.: *Scaling absorption and dilation of cement mortars exposed to salt/ frost*, in "freeze-thaw durability of concrete", 1997

[12] Hartmann, V.: *Optimierung und Kalibrierung der Frost-Tausalzprüfung von Beton; CDF-Test*, Dissertation an der Gesamthochschule Essen 1992

[13] DIN EN 12390-9: 2002-05: *Prüfung von Festbeton-Teil 9: Frost- und Frost-Tausalzwiderstand, Abwitterung,* Deutsche Fassung prEN 12390-9:2002 Beuth Verlag, Berlin 2002

[14] Merkblatt „*Frostprüfung von Beton*" (BAW Merkblatt „Frostprüfung") Dezember 2004, Bundeanstalt für Wasserbau, Eigenverlag Karlsruhe, Hamburg, Illmenau 2004.

[15] Härtl, R.: *Veränderung des Betongefüges durch die Wirkung von Steinkohlenflugsche und ihr Einfluss auf die Betoneigenschfaten*, DAfStb Heft 448, 1995

[16] Dahme, H.-U.: *Chlorid in karbonatisierendem Beton: Speicher- und Transport-mechanismen,* Dissertation Universität Duisburg-Essen, 2006, Mitteilungen aus dem Institut für Bauphysik und Materialwissenschaft, Cuvillier Verlag, Heft 12

Ansprechpartner:

Dr.-Ing. Susanne Palecki
Universität Duisburg-Essen
Institut für Materialwissenschaft

susanne.palecki@uni-due.de

Mirakhmedov M., Muzaffarova M.

Methodological aspects of the development of resource-saving technologies of shifting sands fixation

1. Introduction

An ecological approach to the protection of railways and roads from moving sands is closely linked with the creation of windbreaks, which lead surface moving sands in the stationary state, delaying the sand brought by the wind outside. The reason is the increasing roughness and, consequently, reducing the wind speed. It is known that when the wind velocity of less than 4 m / sec grains are dormant. To come to the grains must have a movement speed of 5.3 m / sec at the height of the wind vane, which corresponds to a rate of 4.1 m / sec to sand the surface (threshold speed) [1]. The transfer of sand from one place to another is called deflation, the negative impact of which on the railways and other natural and technical systems (TCP) is shown in blowing sand subgrade and drifts of the permanent way.

Any measures to reduce the wind speed is below the threshold referred to fixing shifting sands (FFW). Securing sands equivalent to end or prevent deflation as a manifestation of dangerous exogenous processes, thus reducing its negative manifestations. Therefore, strengthening the surface layer of sand vegetation is one of the ways to combat exogenous processes, moreover by having an advantage over the other in mind its environmental cleanliness. Such a consolidation of sand called the biological method.

Enshrined in its arsenal has, in biological, technical method, consisting of mechanical, physical and chemical. The latter are used in emergency situations when it is necessary to take measures to halt the rapid deflation. Furthermore, these methods are used, primarily, to improve the efficiency of work agroforestry, i.e. sowing and planting. Sharing biological and technical methods form a combined method [2,3].

Each of the methods presented technological solutions different ways from each other. The implementation in practice of these methods results in a protection which should meet a number of requirements. One of the most important requirements - its environmental requirements, i.e., PTSD as a result of protection environment should not become dirty [4].

It is known that among the most environmentally friendly methods is the biological method. Its use in its pure form is limited to a number of reasons related to the state of the soil and climate (salinity, low precipitation, high evaporation, wind regime and al.), which leads to a low efficiency of the method. So 10% survival rate is considered an excellent result. Engineering approach aimed at improving the efficiency of 60-70%. Therefore, to improve the efficiency of the biological method and achieve short-term effect of deflation sands termination methods are combined. Engineering method must meet the following requirements: availability, low cost, the possibility of industrial production technology.

Mechanical barriers consist of two varieties: the traditional and industrial. Traditional as shields, ordinary, cellular barriers of plant material are performed mainly by hand, so time-consuming and expensive. Industrial as a ditch-shafts of various constructive solutions allow comprehensive mechanization, industrial, agricultural run serial machines.

Physicochemical method, which consists in applying to the moving surface of the sand binder, has the distinct advantage that a protective layer to create favorable thermo-humidity conditions. However, the methods of physico-chemical method for the rare exception of the road, difficult to prepare a chemical improver. Their use is associated with a number of requirements by the astringent and polymer material derived from them [4]. This article attempts to summarize the available data on the physical and chemical methods.

2. Physicochemical method of fixing shifting sands

Physicochemical method of applying binder to the moving surface of the sand, which accomplishes reclamation function, with few exceptions, satisfies the requirements mentioned above. Its employment is connected with a number of requirements to the binder and polymer material derived from them [3].

Requirements for knitting: to be non-toxic and non-herbicide, accessible that can be absorbed into the sand and form after penetration into the sand elastic-viscous-plastic protective layer (crust), technological in mixing and applying.

Requirements for protective crust: to be resistant to the natural (wind, sand abrasive action of wind flow) and climatic factors (solar radiation, humidity, temperature) and cost-effective.

Technological requirements to methods of FFW: accomplishment of the works on the fixation of moveable sand must be industrial and possibly prolonged throughout the year except the period of freezing temperatures and snow cover.

From variety of binders only those are highlighted that are available on the territory of Uzbekistan. These include: high molecular with low amount of fractions oil from Djarkurgan oil field [4]; bitumen from it [5]; sulfite yeast mash [6]; resin acetone-formaldegydamine chemical wastes [7]; emulsion resin gossypol [8] - a byproduct of oil extraction plants [9].

Oil is heated to achieve desired viscosity, bitumen end gossypol emulsion dispersed in the presence of surfactants to produce an emulsion; others are used as binding solution. Common for recommended binders is that studies were carried out on the sand of air-dry state. In this case, there is a contradiction - the physicochemical method and all related methods involving the use of binders, proposed in order to improve the efficiency of the biological method as the most environmentally friendly solution to the question fixing shifting sands. At the same time in the sand FFW air-dry condition limits their holding time, when the surface layer of the sand is in air-dry condition.

Resource requirements dictate continuously or intermittently with the least mechanized production work, which allows continuous use of available human and material

resources. To do this, consolidation of mobile sand must be carried out in the sands of the wet state [10].

2.1 Method of research

In the process of forming a protective crust on the basis of binding agents, such as emulsions, solutions and the heavy oil and sand conglomerate formed - a protective crust under vigorous that warming for 2 hours reduces the evaporation of moisture from beneath it by 3.9 - 5.5 times the [4].

At 30% sand moisture and temperature of 50^0C under ambient temperature is below a protective crust at 10-120 C to a depth which decreases 9-10 cm [4.

It is known that the germination of plants need certain humid-temperature conditions, which will create favorable conditions for seed germination and plant of phytomelioration improve performance. Therefore, a protective cover for the impregnation process, it is important to investigate the different states of sand.

Impregnation is studied in two phases: construction and technological parameters of wet sand and proper impregnation.

In the first phase you must first consider:

1. Limit humidity sand moistened sand sprinkling.
2. Change in moisture content over time sand.
3. Spraying binder on the sand at the time of termination and every 30 minutes after sprinkling until a positive result, ie impregnation sand binder.
4. Establish critical value humidity below which the sand becomes permeable binding of different concentrations.
5. Based on the critical moisture content, using a plot of moisture from time to time determine the start spraying binder.

In the second stage we study in detail the impregnation of binding of various concentrations with an estimate of the protective cover on the two aggregate quality parameters: plastic strength and depth of impregnation.

2.2 Interpretation of the experimental data

The need for rational use of resources dictates perform mechanized production work continuously or with minimal interruptions that provides long-term during the year spending of available human and material resources. For this sand fixation should be movable also in moist sand.

Elastic- viscous -plastic properties of the protective cover are fundamental in ensuring its stability [10]. However, the synthesis of materials devoted to the study of physical and mechanical properties of the protective crust indicate that all their diversity can be focused in two aggregate construction and technological parameters.Two following characteristics are essential and sufficient conditions for the stability of the protective cover: strength plastic P_m and the thickness of the crust h. To the optimal structure formation correspond values of P_m = (2, 5-2, 7) x 10^3 Pa, h = 5 mm. With an increase in the steepness of the slope for the smallest value of a continuous layer of plastic strength is equal to P_m = 5x10^3 Pa.

The study of the ability of binding to penetrate into the wet sand shows that the set limit humidity of sand varies between 32-35% when below this level moisture infiltration becomes possible (table 1).

Tab.1: Changes in the standard conditions of moisture

Time, hour	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Moisture %	33	30	26	20	17	15	10	7	5

Changing the sand moisture in time with 30-35% to air-dry state of 3-5% in the natural environment at a temperature of 20-30^{0}C is linear approximation of a high level of confidence R2 = 0,98 (1)

$$W = 32{,}64 - 3{,}63\,t, \qquad (1)$$



Fig.1. Reduction of sand moisture in time

Tab. 2: Building technological parameters of technological solutions

№	Optimal construction and technological parameters		Name of the binder				
			Premium resinous oil(petroleum)	Emulsion of		Solutions	
				bitumen	REG	RRT	RPT
1	Humidity limits of sand to allow impregnation%		17	32	32	24	24
2	Concentration, %	air-dry sand	100	10-15	10-15	10-12	9-11
		the wet sand	100			10	7
3	Consumption, l/m2	air-dry sand	1,5-1,7	2,7	1,5-1,8	2,5-3,5	3-4
		the wet sand	0,7-1,2	1-1,5	0,5-1,1	2-3	2,5-3,5

Conducted research showed inverse dependence of the concentration and expenses of binding from the sand moisture. For achieving desired thickness of the protective cover on the wet sand compared to dry it is required less concentration and less consumption of binder. Thus, if 24% sand moisture concentration emulsion resin

gossypol is 20-25%, while at a moisture content of 32% - is sufficient to use only 5-15% of concentration. It is defined an inverse dependence of the concentration of binder (used in the form of emulsions) from humidity - the higher humidity, the lower the concentration of the binder (table 2).

$$h = 0{,}165\ t + 0{,}62, \quad R2 = 0{,}96 \quad (2)$$
$$h = 0{,}11\ t + 0{,}19, \quad R2 = 0{,}97 \quad (3)$$

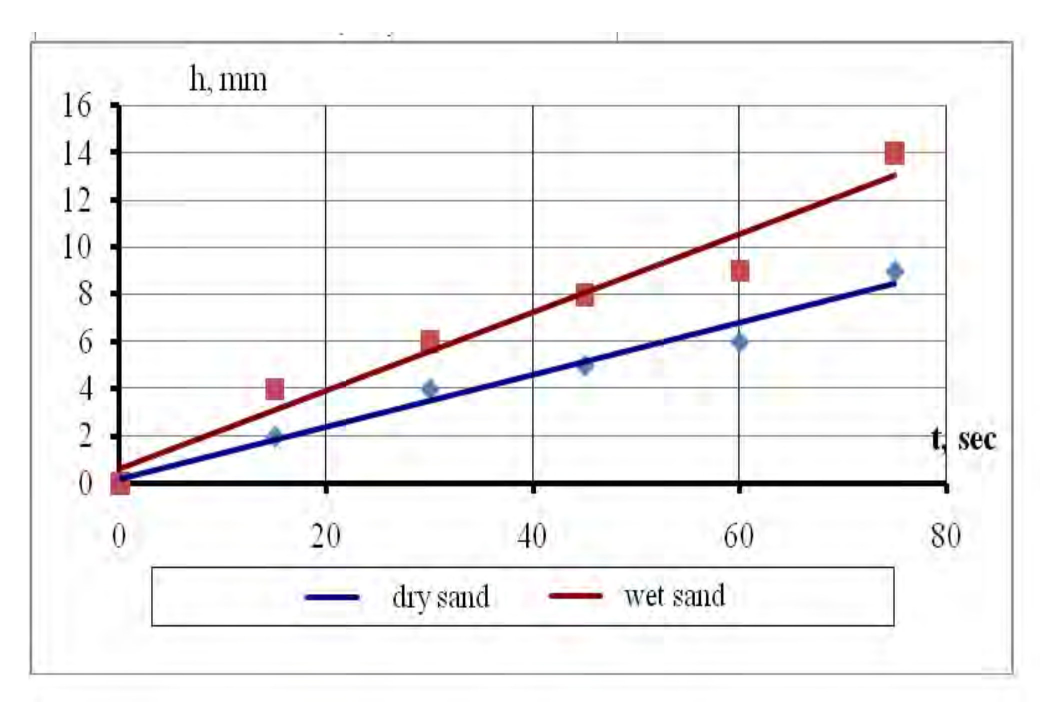


Fig.2: A plot of the depth of impregnation time 2% solution of dextrin

The concentration of the binder compared with the previously given values on dry sand are lower to 10-15%, on wet sand lower to 30%. In particular, for the emulsified binders 10 - 12% concentration of fuel consumption, providing optimal strength plastic, is 1.0 - 2.5 l/m $^{2.}$ However, in the wet sand this condition is satisfied at a cost of 1.5 - 2 times smaller (q = 0,5-1,5 l/m^2), possibly due to the changing nature of impregnation and accelerate the processes of filtration binder in the wet sand. Emulsions it is apparently due to the plug-impregnation mechanism occurring because of this decay and coalescence of emulsified binder particles in the upper layers of impregnated sand, which naturally prevents further penetration of the binder in the wet sand.

Binders used in the form of solutions can be impregnated sand, starting from 24% relative humidity. Solutions RRT, SAFA, PFD and multicomponent macromolecular oil filtered (Table 3) however, the impregnation rate is reduced in astringent least penetrate into the wet sand (24%).

Solutions RRT, SAFA, PFD and multicomponent macromolecular oil filtered more intensively against decrease in the rate of infiltration, therefore, binding to a lesser extent penetrate into the wet sand [11]. Perhaps with the increase of water adsorbed colloid layers on the surface of the sand particles is reduced pore space. The size of the channels through which penetrates the binder in the sand is reduced to less than 2.10 mm in size, resulting in a change in the character of the gravitational advantageously capillary impregnation. Evidence of this is the sharp decline in the rate of infiltration.

Tab. 2: Distribution of the binder impregnation depth

Methods for impregnating	The mass of the crust, g	The depth of the layer from the surface crust, mm	The weight loss of sand by washing,%
On air-dry sand (3-5%)	224,1	0-3	1,35
		3-6	1,2
		6-9	1,1
On wet sand (24%)	224,9	0-3	2,3
		3-6	1,2
		6-9	1,2

It should be remembered that the prior humidification leads to an increase in the colloid layers of water adsorbed on the surface of sand particles and reduce the pore space. The size of the channels through which the binder penetrates into the sand is reduced to less than 10^{-2} mm, resulting in a change in the character of the gravitational advantageously capillary impregnation. Evidence of this is the sharp decline in the rate of infiltration.

Because of the hydrophobicity of certain binders, such as petroleum resins, they are concentrated in the upper crust. This leads to an uneven distribution of binder in thickness and reduce peel strength of the protective cover in the lower layers.

Thus, an emulsion impregnated well in both dry and wet sand in . However, the preparation of emulsions due to some difficulties: to obtain a homogeneous emulsion resins requires intensive mixing with water with the addition of a surfactant and heated up to 70^0 C [6,7]. Solutions, unlike emulsions and binders premium resinous more involved with sand during impregnation, easily mixed with water compositions, easy to manufacture, energy efficiency [11].

However, previously studied water-soluble substances are relatively expensive or their clusters as waste industry in Uzbekistan absent .
It follows that, in spite of proof the possibility of expanding the scope of the previously recommended methods and achieve real savings when working on wet sand, there is a need to find a more affordable and cost-effective materials for the preparation of solutions. One of those is dextrin.

3. Conclusions:

1. The proposed method of rapid research opportunities FFW two aggregated criteria led to resource conservation.
2. Expanded bank of technological solutions for the protection of natural and technical systems from the sand drifts, in the wet sands and significantly complements the method of investigating the possibility of using binders for such purposes.
3. Extend the scope of the previously recommended binders their use in wet sand, which led to further resource conservation (reduction of the concentration of the binder and its consumption per square meter) and prolong the use of resources (workers and machinery) within a year.
4. Supplemented bank technology solutions fixing shifting sands.

References

[1] Toupet, Charles. *Le Sahel*. Paris: Nathan. 1992. 192 p.

[2] Ashkenazy, Y., Yizhaq, H., Tsoar, H. Sand dune mobility under climate change in the Kalahari and Australian deserts. *Climatic Change*. 2012. Vol. 112. Issues 3-4. P. 901-923.

[3] Shah, Rehman. Stabilisation des dunes de sable dans la vallée de Mastung (Balushistan, Pakistan). *Sécheresse*. № 6. 1999. PP.347-354.

[4] Мирахмедов, М. М., Музаффарова, М. К. Совершенствование способов закрепления подвижных песков промышленными отходами. *III Международная научно-практическая конференция “Техносферная и экологическая безопасность на транспорте*”. Санкт-Петербург: ПГУПС. 2012. С. 117 – 126. [In Russia: Mirakhmedov, M., Mirakhmedov, M.M., Muzaffarova, M,K. *III International Scientific and Practical Conference "Technosphere and environmental safety in transport."* St. Petersburg: PSURT. 2012.]

[5] Мирахмедов, М. *Основы методологии организации пескозакрепительных работ и защита природно-технических объектов от песчаных заносов.* Ташкент: Фан ва технологиялар. 2008. 248 с. [In Uzbekistan: Mirakhmedov, M. *Basics of the methodology of peskozakrepitelnyh work and protection of natural and technical objects from the sand drifts*. Tashkent: Science and Technologie. 2012.]

[6] Палагашвили, В.М. *Применение битумных эмульсий при закреплении подвижных песков.* PhD tesis. Москва: ВЗИСИ. 1974. 24 с. [In Russia: Palagashvili, V.M. *The use of bitumen emulsions when fixing shifting sands*. PhD tesis. Moscow: All-Union Correspondence Institute of Civil Engineering. 1974.]

[7] Адылходжаев, А.И. *Применение госсиполовой эмульсии в качестве вяжущего для закрепления подвижных песков.* PhD tesis. Москва: ВЗИСИ. 1978. 24с. [In Russia: Adilhojaev, A.I. *Application gossipol emulsion as a binder for fixing shifting sands.* PhD tesis. Moscow: All-Union Correspondence Institute of Civil Engineering. 1978.]

[8] Лем, Р.А. *Создание связнодисперсной системы в подвижных песках модифицированными лигносульфонатами*. PhD tesis. Ташкент: ИОХ АН Уз. 1985. 14 с. [In Uzbekistan: Lem, R.A. *Creating svjaznodispersnye system in shifting sands modified lignosulfonates*. PhD tesis. Tashkent: ICh AS Uz. 1985.]

[9] Расулев, А.А., Фазилова, З.Т. Закрепление подвижных песков отходами фенолформальдегидного производства при освоении песчаных пустынь. *V Всесоюзная конференции «Научно-технический прогресс в пустыне»*. Ашхабад: Ылым, 1986. Р.62-63. [In Uzbekistan: Rasulev, A.A., Fazilova, Z.T. *V All-Union Conference "Scientific and technological progress in the wilderness”*. Ashgabat: Science. 1986.]

[10] Фазилов, Т.И. *Органо-минеральные противодефляционные покрытия, полученные пропиткой подвижных песков*. Doc. Habl tesis. Харьков: ХИСИ. 1991. 45 с. [In Ukrain: Fazilov, T.I. *Organic and mineral protivodeflyatsionnye coatings prepared by impregnation of moving sands*. Kharkov: KhIEC. 1991.]

[11] Saad, Ali Aiban. A study of sand stabilization in eastern Saudi Arabia. *Engineering Geology*. 1994. Vol. 38. P. 65-79.

M.M.Mirahmedov,
Taschkent Institut für 100167, 1, str. Adilhojaev.
Tel. + 99890-925-87-08
E-mail: *mirakhmedovm@mail.ru

M.Muzaffarova
Eisenbahntransportingenieure
Taschkent, Usbekistan

Adilkhodjaev I., Makhamataliev M., Tsoy M.

About nature of interphase interactions of basalt aggregate and polycarboxylate superplasticizer with cement in multi-component concrete

1. Introduction

Over the past 35-40 years concrete transformed itself from three-component to multi-component system which mandatorily includes mineral and chemical additives. Among the most widely used chemical additives are polycarboxylate-based superplasticizers.

Therefore, of greatest interest from the scientific point of view are researches aimed at revealing the nature of interphase interactions of mineral aggregate and superplasticizer with cement in multi-component concrete.
In this article, authors attempt to identify the nature of interphase interactions of basalt aggregate and polycarboxylate superplasticizer with cement.

As we know, the action mechanism of conventional superplasticizers (SP) is attributed to their adsorption on hydrated de-novo formations, primarily based on calcium hydrosulfoaluminates. Duration of plasticizing action is ensured by the excess of such SPs in the liquid phase.

Adsorption multilayers formed on the surface of cement binder cause deflocculation, change of zeta potential, and as a consequence, increase volume of dispersion medium and forces of electrostatic repulsion [1].

Cement clinker minerals have different adsorption capacity compared with additives, so they are placed in the following series $C_3A>C_4AF>C_3S>C_2S$, i.e. aluminate components of cement clinker have highest adsorption capacity. Increased concentration of gypsum and C_3A, active mineral additive of sedimentary origin, causes enhanced adsorption of superplasticizer. Adsorption of superplasticizer molecules is irreversible, does not depend on temperature and increases significantly with formation of hydration products of Portland cement. Comparison of the results of concrete fluidity measurements depending on the dosage and adsorption values of superplasticizer on the surface of various binders shows that higher SP doses are required to obtain highly fluid concrete mixture when cement has high adsorption capacity.

Despite the assumptions available, [1] it is still debatable whether conventional SP molecules are adsorbed predominantly on the surface of the cement's aluminate minerals. For some authors it is due to high dispersion of hydrated de-novo formations, which brings about large adsorption [1]. However, a number of scientific studies shows that there is no direct dependence between adsorption capacity of binder particles and their specific surface area.

In our opinion, the main reason for SP molecules adsoprtion on cement's aluminate minerals is the acid-base mechanism of the additive's interaction with surface of hydrated de-novo formations.

2. Interpreatation of the experimental data

It is commonly known that the superplasticizing additives should preferably be added to premixed portion of the water in the concrete mix [1]. In this case, cement has time to get partially hydrated. As shown in the paper [2], the surface of non-hydrated cement has neutral and weakly acidic properties. During the cement hydration, hydrousilicates, hydroaluminates, hydroferrites, calcium hydroxide are formed, causing a sharp decrease in the concentration and strength of acid sites and increased concentration of the basic sites at the expense of strongly basic calcium ions. Based on the principle above, in our opinion, during adsorption of surfactant molecules, including SP, their polar groups can form relevant links through the acid-base mechanism and block the active sites. In the paper [2] it was shown that surface of unhydrated C_3A and S_3S hardly adsorbs molecules of lignosulphonate additive, while hydrated de-novo formations adsorb them in large quantities. Meanwhile, strongly acidic polar groups of lignosulfonates (pH=3), through chemical reaction with strongly basic calcium ions, are likely to form dense (low-permeability) adsorption film around hydrated de-novo formations and thereby slow down formation process of the cement concrete microstructure. Similar phenomena are observed when injecting into concrete mix the modified phenolic resin additives that contain hydroxyl, ionized carboxyl and amino groups, which are reactive to oxide, calcium hydroxide and hydrosulfoaluminate [2]. When additives are injected, besides hydrogen bonds formed by weakly acidic hydroxyl groups, chemical interaction is most likely to occur between strongly acidic carboxyl groups and strongly basic amide groups with strongly basic calcium and aluminum ions.

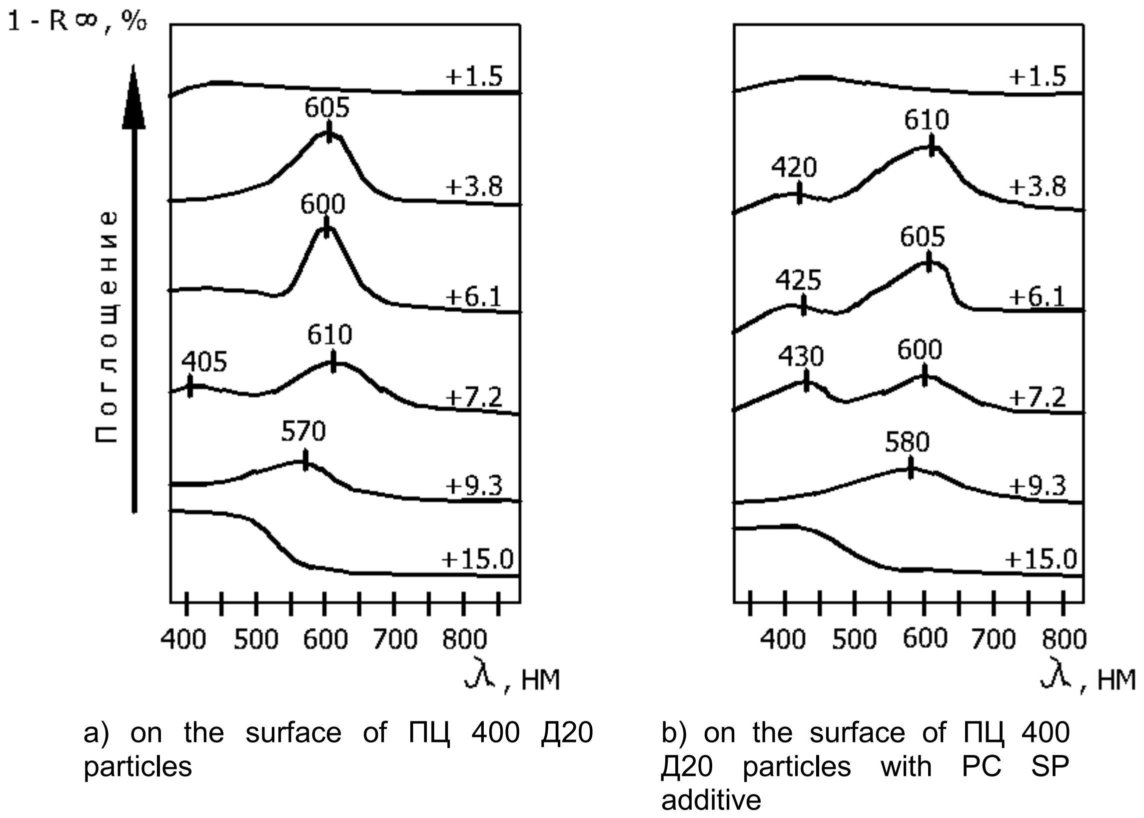
Hence arises the need to clarify adsorption of SP additives from standpoint of their polar groups' acid-base interaction with active sites on the surface of hydrated de-novo cement formations. Conventional SPs have pH equal to 7-9 and are basic. Consequently, their molecules can react chemically with calcium and aluminum ions. However, it is known that SP molecule may be positioned perpendicular or at an angle to the surface of cement particles or hydrate de-novo formations. In this case, only a small fraction of SP molecules can react chemically with active sites on the surface of hydrate de-novo formations. Formed adsoprtion multilayers are discrete and therefore do not slow down processes and cement hardening. Formation of discrete layers is also influenced by water adsorption layer appearing on the surface of hydrated cement.

It is commonly known that polycarboxylate superplasticizer (PC SP) are chemically modified carboxyl-containing polymers. They may contain following active polar groups in their composition: acidic carboxyl (-COOH), and basic amide ($-CONH_2$) [3] and have pH of about 7, i.e. their nature is neutral.

According to the data [4], as in conventional SPs, polycarboxylate SP molecules are also adsorbed predominantly on calcium hydrosulfoaluminates, but further structure formation of cement binder leads to almost complete suppression of plasticizing effect due to zones of steric effects being overlapped.
In our studies, it has been experimentally proved that it is preferential to inject SP additives to the pre-mixed concrete mixture. In this case, first, water adsorption layers are formed on the surface of the dispersion phase, which contribute to partial cement hydration and release of calcium ions in the system. In the second preparation stage, aqueous solution of PC SP is injected whose molecules, at

additive concentration equal to 0.8-1.1% of binder's weight, form adsorption multilayers around hydrating cement particles. Interaction of polar groups of PC SP molecules with active sites on the surface of the disperse phase is also of acid-base nature. To confirm the assumptions above, acid-base properties were analyzed of the surface of hydrated PC D20 M400 cement particles containing 20% fuel ash from New-Angren heating power plant with PC SP added. Cement was hydrated in the air environment with 100% humidity at room temperature for 24 hours. Then, acid-base characteristics of the cement particles and the cement after adsorption of PC SP additive were determined. On the surface of particles of plain cement hydrated on the air, there are active sites of base form due to the presence of Ca^{++} ions. Contrary to the cement, surface of the ash particles has weakly acidic sites due to silicon, iron and aluminum oxides contained in it. As commonly known, ash is injected as a mineral additive to the concrete composition at the amount of 20% of cement weight. During the storage in humid air, Ca ++ ions are formed on the surface of clinker minerals and ash particles, which causes change in the acid-base characteristics (Fig. 1a). As can be seen from the spectra of adsorbed indicator molecules, there are no weakly acidic sites, typical for ash, on the surface of cement particles due to chemical interaction of calcium hydroxide with ash acid sites. This is confirmed by the fact that the spectra have no weakly acidic sites with pKa +3.8 referring to bromphenol blue indicator. While PC SP is adsorbed on the cement surface, nature of active sites changes (Figure 1b).

Weakly acidic centers with pKa +3.8; +6.1; +7.2 are observed at bromphenol blue, bromcresol purple and bromthymol blue spectra, caused by PC SP carboxyl groups, also decreases intensity of absorption bands of the indicators' base forms (λbase = 580, 600, 605 and 610 nm). This demonstrates chemical interaction of carboxyl groups with strongly basic calcium ions, and of amide groups with aluminum ions.



a) on the surface of ПЦ 400 Д20 particles

b) on the surface of ПЦ 400 Д20 particles with PC SP additive

Fig. 1: Electronic spectra of adsorbed indicators' molecules

However, adsorption multilayers formed around cement particles are discrete and do not slow down hydration process and hardening of the binder. In general, their action mechanism onto the cement system is more complex than that of conventional SPs. This is because polycarboxylate SPs are classified as comb-like polymers, whose molecules consist of the main chain with attached side chains resembling comb teeth [4]. Because SP molecules are adsorbed on the side of cement grain surface and transmit them a negative charge, newly formed adsorption films are permeable to water. This has a positive effect on the processes of cement hydration and hardening.

It is known that improvement in the cement concrete structure and properties can be achieved under condition that the volume of gel component and non-hydrated grains in the cement paste is reduced, bonding interlayer of the binder is reduced and the strength of adhesion to the aggregate is increased. Several studies have found that this can be achieved by adding to the concrete mineral aggregates with optimal dispersion and chemical modifiers [2,5,6]. However, still poorly understood is the nature of interaction of cement binder and mineral aggregate containing rocks and how this nature relates to formation of concrete microstructure.

Data analysis of mineral resources base of the Republic of Uzbekistan allowed to define one of the most effective kinds of rock, basalt, to produce an aggregate acceptable for the studies, having high physical and mechanical properties, and containing metal oxides that can chemically react with calcium hydroxide in the cement paste and reinforce it. As commonly known, chemical-mineralogical structure of aggregate defines a free surface energy, physical and chemical activity of the surface particles, and hence efficiency of its involvement in the process of structure formation. A set of factors should be understood as aggregate activity: chemical nature of the sites, their concentration; dispersibility; grain size distribution and content. It was found that varying these factors can significantly increase effectiveness of use of mineral aggregates in the cement and concrete.

Paper [2] reveals the role of fine fuel ash (Sуд about 1500 cm² / g) in the cement binder processes and hardening. It was demonstrated that fuel ash increases filled binder's water demand by 10%, while burnt clay and slag reduce water demand by 10-15%. When fuel ash is injected to the cement paste, its strength decreases linearly by 15-20% as its content increases. Dependence of cement paste strength with coarse aggregate reaches extreme point with a max index at Sуд of slag and burnt clay (1500 cm²/g) and 25% content.

However, this paper [2] does not disclose dependence between dispersion density and hydrophilic properties of mineral substance from which aggregates are produced. Obviously, the denser the mineral substance, the less hydrophilic it is, hence the greater can be dispersibility of aggregate. In our opinion, while determining dispersibility of an aggregate, adsorption activity must be taken into account in addition to other known factors. All other conditions being equal, adsorption activity of mineral aggregate with certain dispersibility parameters should be less than that of cement. In this case, aggregate will not adversely affect water demand of binder.

Given that the activity of disperse material's surface plays important role in the concrete structure formation, paper [2] studied acid-base properties of particle

surface of such aggregates as fuel ash, burnt sand, slag, silica sand, and showed relationship between the nature of interphase interactions with structure formation and cement stone properties.

For basalt aggregate there are no such data available in the books and publications. Therefore, we determined acid-base characteristics of basalt aggregate particles' surface. Preliminary studies allowed to determine optimal dispersion of basalt aggregate, which is equal to 2500 cm²/g. Composition of basalt aggregate has 3.6 time more active sites of acidic nature those of base. This shapes the nature of active sites on the surface of dispersed basalt particles, as evidenced by electronic spectra of adsorbed indicators' molecules (Fig. 2). Acid-base characteristics of basalt aggregate were determined after pre-hydration in a humid air environment for 24 hours.

From these spectra it follows (Fig. 2) that there are strongly acidic sites with pKa +1.5 on hydrated surface of basalt aggregate, whose carriers are metal oxides. This is evidenced by band benzeneazodiphenyl amine band of acid form (+1.5), observed at 530 nm spectrum, bromphenol blue (+3.8) and bromcresol purple (+6.1) bands of acidic form located in the range of 420-430 nm. At the same time, there are no stronger acid sites on the surface of hydrated basalt particles, which is evidenced by the absence of acid sites at 520-550 nm of dicyntalacetone of acid form (-3.0).

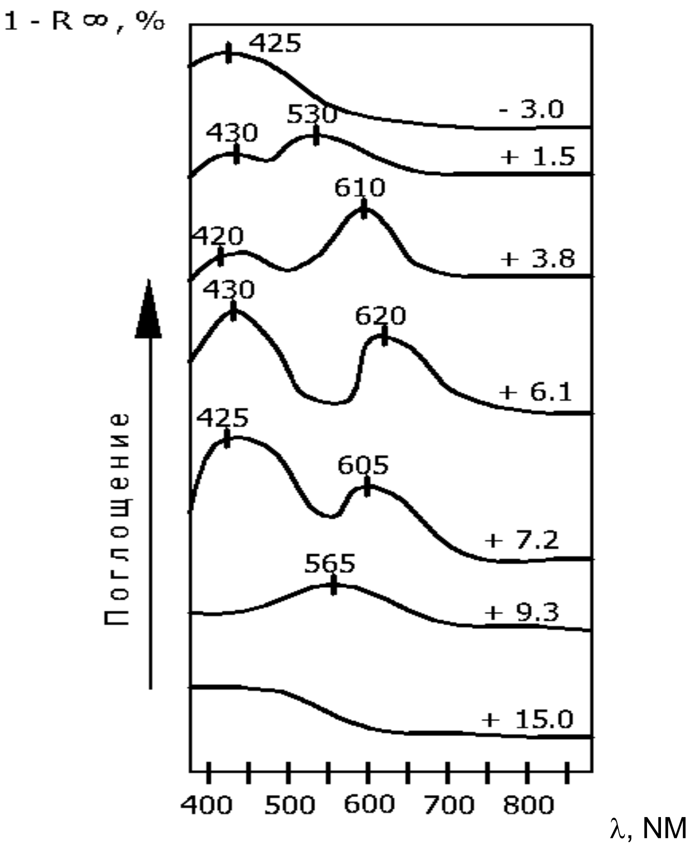


Fig. 2. Electronic spectra of adsorbed indicators' molecules on basalt aggregate

3. Conclusions

Sounding of basalt particles' surface with main indicators also shows presence of base sites, whose carriers are alkali metals. This follows from the spectra of adsorbed dicyntalacetone indicator molecules (+3.0) (band of base form at 425 nm); benzeneazodiphenyl amine (+1.5) (band of base form at 430 nm); bromphenol blue (+3.8) at 610 nm; bromcresol purple (+6.1) at 620 nm; bromthymol blue (+7.2) at 605 nm; and 2.4 dinitroaniline (+4.3) at 565 nm.

Presence highly acidic active cites as well as base sites on basalt particles surface suggests their chemical interaction with basic calcium-containing and acidic aluminum-containing phases of the cement paste, which should have a strengthening effect.
Thus, the nature of interphase interactions of basalt aggregate and polycarboxylate superplasticizer with cement in multi-component concrete was revealed.

References

[1] V. G. Batrakov. Modified concrete. Theory and practices. 2nd edition, revised and enlarged. 1998. – page 768.
[*Russian*: Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика. 2-е изд., перераб. и доп..- М., 1998.- 768 с.]

[2] V. I. Solomatov, M. K. Takhirov, Takher Shakh Jr. Intensive concrete preparation technology. – Stroyizdat, 1989 – page 289.
[*Russian*: Соломатов В.И., Тахиров М.К., Тахер Шах Мд. Интенсивная технология бетонов. –М.: Стройиздат, 1989. -289 с.]

[3] F. L. Glekel. Physical and chemical basis of the use of additives for mineral binders. - Tashkent, "Fan" publishing house, 1974. – page 123.
[Russian: Глекель Ф.Л. Физико-химические основы применения добавок к минеральным вяжущим. - Ташкент, изд-во "Фан", 1974. - 123 с.]

[4] V. R. Falikman, A. I. Vovk. Interaction properties of polymethylene polynaphthalenesulfonates of different molecular weight with minerals of Portland cement clinker.// Chemical additives for concrete.-M.:-1987. – pages 17-30.
[*Russian*: Фаликман В. Р., Вовк А. И. Особенности взаимодействия полиметилен полинафталинсульфонатов разного молекулярного веса с минералами портландцементого клинкера.// Химические добавки для бетонов.-М.:-1987. -с. 17-30.]

[5] V. I. Solomatov, M. K. Takhirov. V. K. Khanin. Concrete resource-saving technology. – Tashkent: Mehnat publishing house, 1990. – page 239.
[Russian: Соломатов В.И., Тахиров М.К., Ханин В.К. Ресурсосберегающая технология бетона.- Ташкент: Мехнат, 1990.-239 с.]

[6] V. I. Solomatov, V. N. Virovoy, V. I. Litvyak. Filled cement and concrete, prospects of use in construction enterprises of Moldavian SSR / / Chisinau. - MNTI, 1986. – page 67.
[*Russian*: Соломатов В.И., Выровой В.Н., Литвяк В.И. Наполненные цементы и бетоны и перспективы их применения на предприятиях стройиндустрии Молдавской ССР / / Кишинев. - МНТИ, 1986. - 67 с.]

Authors:
Adilkhodjaev I., Makhamataliev M., Tsoy M.

Tashkent institute of railway transportation’s engineers
#1, Adilkhodjaev street, Tashkent, Uzbekistan

Rakitchenko K.S., Lesovik R.V, Pukharenko YU.V., Erofeev V.T.

High quality fiber reinforced composites based on wastes products of Kursk magnetic anomaly region for repair and strengthening of reinforced concrete structures*

Currently, the Russian Federation, meet with a problem of the repair and strengthening of a large number of buildings and structures, many of which are made of reinforced concrete. This problem results from the fact that a large number of buildings were built in the last century, and at present can no longer meet neither modern requirements, nor regulations. The main reasons for their destruction are imperfect design, exposure to aggressive environmental factors, corrosion etc.

In order to restore the required technical and exploitation characteristics of reinforced concrete structures and buildings, if appropriate, from an economic and technical point of view, it is necessary to carry out repair and strengthening works.

Throughout the world, more and more fiber reinforced composites – fibre reinforced concretes are being widely used for the repair and strengthening of reinforced concrete structures. Fibrous concrete is a kind of cement concrete, which has evenly distributed "fiber" or fiberglass chippings as a reinforcing material.



Fig. 1. Fiber types: a) steel; b) basalt; c) polypropylene

From the technical-and-economic point of view it is rational to use local raw materials during the process of FRC preparing, and from the ecological point of view – waste products of different manufactures.

In order to obtain high-quality fiber-reinforced concrete is necessary to use high-quality composite binders, preparation of which involves the use of modern high-performance superplasticizers.

In the course of the feasibility study of the most widespread and currently used plasticizers several types of superplasticizers were selected, taken from different manufacturers, including European ones. Using these superplasticizers, while obtaining composite binders, allowed to reach compressive strength above 90 MPa. An important factor in obtaining composite binders is correct selection and use of various cement components.

In production of composite binders the correct selection of the equipment used was of no least importance. Getting this kind of binder is associated with the use of various milling equipment. The recent studies have allowed to establish that using a vibration mill (Fig. 2), instead of traditionally used ball mill, makes it possible to achieve, more fine grain fraction (up to 30 m, more than 10%, with the same specific surface)

(3) in the resulting composite binder, which, in turn, has nothing but having favorable effect on physical and mechanical characteristics of concrete and fiber-reinforced concrete, obtained on their basis.



Fig. 2. Vibration mill MB-20 и MB-60

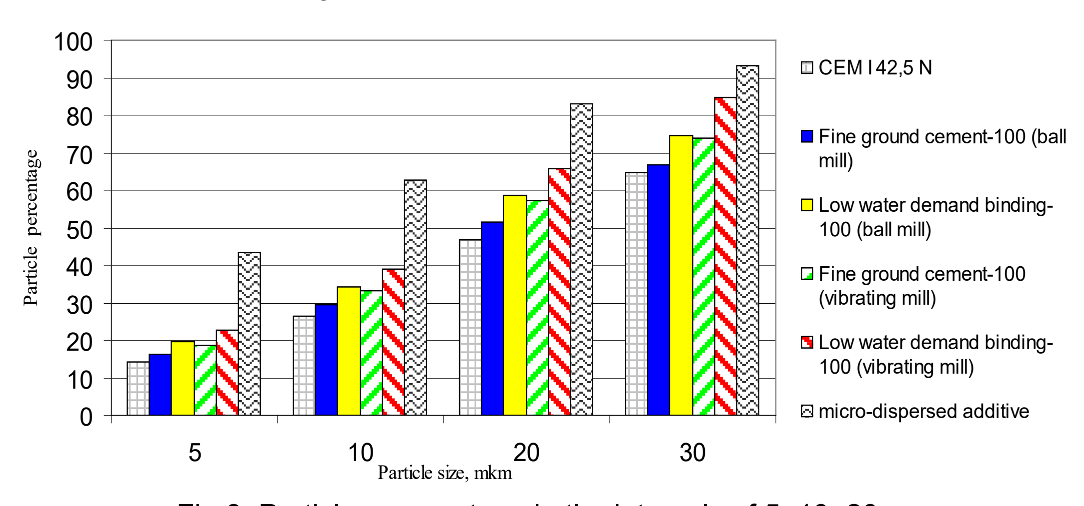


Fig.3. Particles percentage in the intervals of 5, 10, 20 and 30 micro meter

The research of kinetics of milling in a vibrating mill and in and in traditional ball mill, helps to detect, that milling process in vibrating mill goes on more intensively up to specific surface 500 sq. m / kg, with the subsequent reductive of milling intensity. Moreover, the milling process in the ball mill, occurs relatively slow, with steady growth of specific surface (Figure 4).

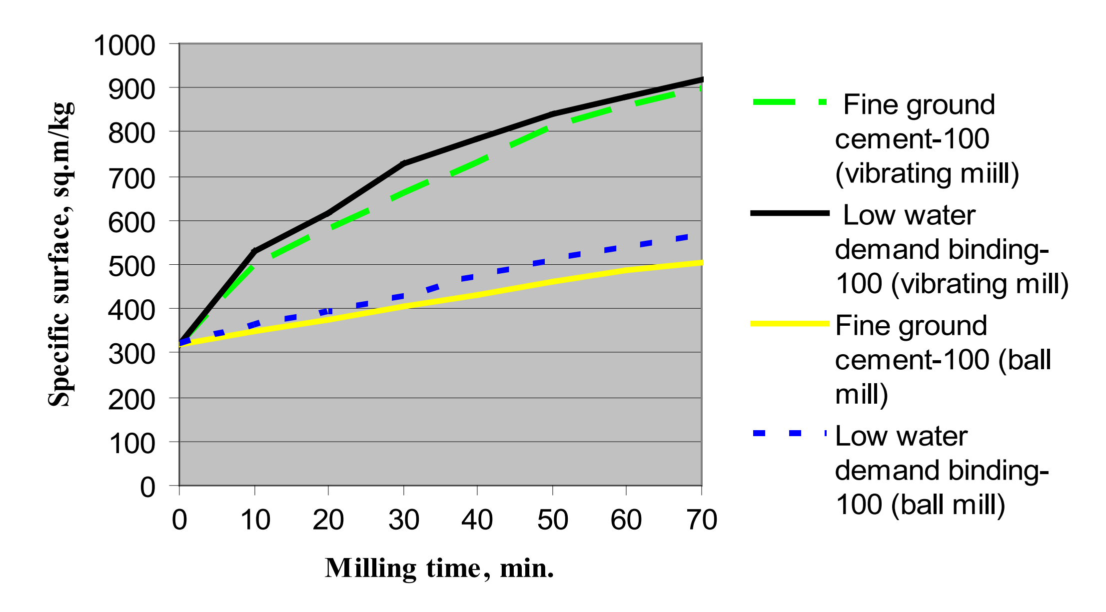


Fig. 4. Kinetics of binder grinding in a ball and vibration mill

In modern world, it is important to produce modern building materials with more environmentally friendly way. For reduction of environmental impact, the best way is to use wastes products in different states. Analysis of wastes products of Central Black Earth Region allowed to find out that it is most reasonable to use technogenic sands of the Kursk magnetic anomaly region (KMA), in particular quartzite sandstone milling screenings. Micro structure research of the quartzite sandstone milling screenings surface and other passing produced materials (plates, wastes of wet magnetic separation and etc.) helps to discover, that it has highly-developed surface, which creates a positive effect on the adhesion with cement matrix.

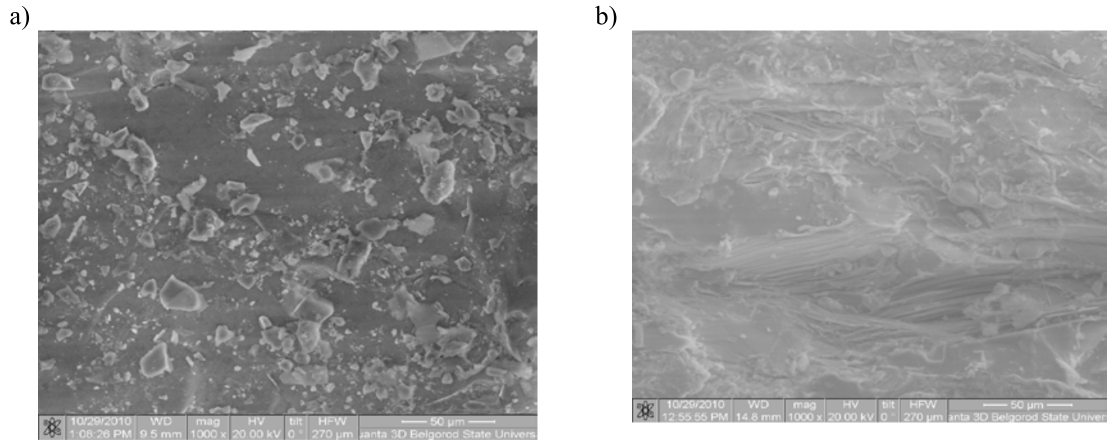


Fig.5. Microstructure of sand quartzite screenings (a) and plates (b)

Chemical analysis of KMA sand quartzites revealed that they mostly consist of quartz greenshist facies metamorphism (greenschist facie), which under certain conditions, can have an undeniable positive effect on the formation of the microstructure of the composite.

The main aspect in the preparation of high effective fiber-reinforced concrete compositions, is optimization of its structure both on the macro and micro levels. In order to optimize the structure on the micro level, it were used effective superplasticizers, including composite binders, obtained by modern developments in the field of mechanical engineering, and micro disperse silica-containing admixture, with a surface area of 700 m^2 / kg, produced from KMA region waste products. Addition of this admixture into the concrete structure allows to reduce binder consumption, at the same time increasing strength and operational parameters. The study of size distribution of the powder micro disperse admixture by laser granulometry on Microsizer-201 unit revealed that the admixture has a multifractional structure (Figure 6). This fact testifies to high reactivity, and therefore increases the density of the cement stone.

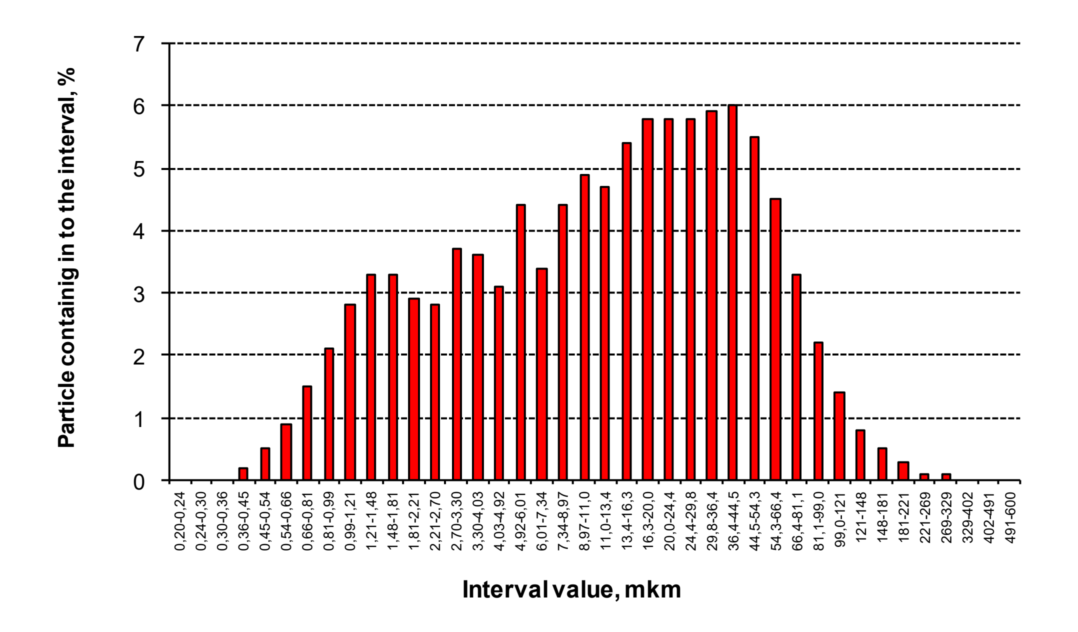


Fig. 6. Graph of particle distribution in a micro admixture by size

It has been found that the optimization of micro and macrostructures by using composite binders, effective hyper- plasticizing admixtures, micro disperse admixture, fiber reinforcement component of technogenic sand, allows to produce fiber reinforced concrete based on KMA materials with characteristics which are meet the requirements for repair compositions and even significantly better (Table 1).

Table 1. Upgraded fiber reinforced concrete characteristics

Fiber reinforced concrete composition	Concrete aver age density, kg/m^3	Compres-sion resistance, R, (MPa)	Wear capacity, G, г/см^2	Concrete water absorption by weight, W, %	Freeze-thaw, F, cycles	Prism strength, (MPa)	Young's modulus $E_b \cdot 10^{-3}$, MPa
Concrete mix based on composite binding material, hyper-plasticizing admixture and micro-dispersed additive (check sample)	2390	96,4	0,33	2,2	F600	60,1	50,9
Composite binding material, steel fibre (anchor), hyper-plasticizing admixture and micro-dispersed additive	2410	113,1	0,23	2,1	F700	83,1	72,1
Composite binding material, steel fibre (wave), hyper-plasticizing admixture and micro-dispersed additive	2420	124,3	0,23	2,1	F700	91,2	79,6

Compositions of fine grain fiber-reinforced concrete on composite binders have higher physical and mechanical performance and deformability. This is explained by better spatial packing of particles in resulting composite structure formation and characteristics. The use of composite binder and micro disperse admixtures with active surface accelerates the synthesis of new formations, which comprises reducing the period of structure formation due to binding of calcium hydroxide formed during alite hydration and formation of dense composite microstructure.

In conclusion, the possibility of getting FRC based on KMA waste products for repair and strengthening of reinforced concrete structures with compression resistance over 124 MPa, flexural strength - more than 23 MPa, freeze-thaw F700, prism strength - more than 91 MPa, by the use of composite binders, corrugated steel fiber, micro disperse silica-containing admixtures, obtained from waste rock at KMA region, and effective superplasticizers.

The proposed compositions may be used during repair and strengthening of structures of existing buildings and structures, as well as in the production of items with high performance requirements.

This article was prepared as part of the research project RFBR №14-41-08006 «Development of methodology for the design of fine grain textile fiber concrete on the basis of the man-made sand Belgorod region»

References

[1] Lesovik R.V. Fine-grain concrete based on technogenic sand / R.V. Lesovik , R.S. Rakitchenko , C.A. Казлитин // Scientific research, nano systems and resource saving technologies in construction materials industry (XIX th scientific readings): International science and practice conference, Belgorod, Oct. 5 – 8 , 2010 – Belgorod: BSTU Publishers, 2010. – Part 1. – P.193–197.

[2] Rakitchenko K.S. Developing fiber reinforced concrete composition with the use of composite binders to repair bridge structures / R.S. Rakitchenko // BSTU Bulletin. – 2011. – № 1. – p.38–42.

[3] Rakitchenko K.S. Fiber reinforced concrete with the use of composite binders and Kursk Magnetic Anomaly Raw materials to repair bridge structures. Author's abstract of the thesis to seek Candidate of Technical sciences degree, specializing in 05.23.05 – Construction materials and products // CJSC Belgorod oblast printing office, 2011. – 26p.

[4] Wikipedia references – free encyclopedia: http://ru.wikipedia.org/wiki/Fiber reinforced concrete.

[5] Lesovik, V.S. Increasing the efficiency of construction materials production with the account of rock genesis: Scientific edition / V.S. Lesovik . – M.: Civil engineering institutions Association Publishers, 2006. – 526 p.

[6] Lesovik R.V. Structural opportunities for concrete quality improvement for a precast structure / R.V. Lesovik , E.S. Glagolev, A.V. Savin, R.S. Rakitchenko BSTU Bulletin. – 2009. – № 4. – p.39 – 42.

Authors:

Doctor of Technical Sciences, professor R.V. Lesovik ruslan_lesovik@mail.ru
Belgorod Shukhov State Technological University
Russia, 308012, Belgorod, Kostyukov str., 46.

Lesovik V.S., Puchka O.V., Shubin I.L., Vaysera S.S.

The Theoretical Basis Of Designing The New-Generation Soundproof And Heat Insulating Glass Composites

The natural calamities and technogenic accidents of various origin, catastrophes and other adverse factors put a task of surviving in such extreme conditions. Along with problems of air, soil and water pollution, the world has faced a problem of noise control. This is conditioned by the fact that the adverse effect of noise on human organism, on animals and plants is an established fact. The noise pollution of the environment is a very serious problem. The hearing of the inhabitants of megacities is 28-30% worse, than that of the inhabitants of the countryside. This sets a task of developing new soundproof and heat-insulating materials to provide the human safety, as people spend 80% of their lives surrounded with building materials.

A theoretical basis for developing new high-efficient materials is geonics (geomimetics) – a new promising scientific direction, which, unlike bionics, uses the findings of inorganic world's research for designing new technologies of composite production and optimizing the system «human-material-environment» etc. [1-3]. As the great Chinese philosopher Confucius (591-479 B.C.) said: «To be an honorable member of the society, we must make our knowledge of nature more profound. Only nature can give life energy and inspiration to a human and to society». Geonics allows developing a theoretical basis of synthesizing new-generation materials, studying the natural analogues, the information of natural rocks origin, its structure and texture characteristics.

The chemical, physical and biological influence of environment on human and on building materials is changing rapidly and becomes the main criteria at designing the up-to-date residential and municipal buildings [4,5]. Due to the peculiarities of geographical position and harsh climatic conditions Russia has to spend a large amount of energy resources for heating buildings and constructions of various purposes. Enhancement of commercial development areas of Extreme North and Siberia, exploration of Arctic regions requires designing new building materials, which can resist rapid temperature changes and would have high strength, heat-insulating and acoustic characteristics.

Nowadays the comfort of the human dwellings is determined by the factors, shown in the diagram (fig.1).

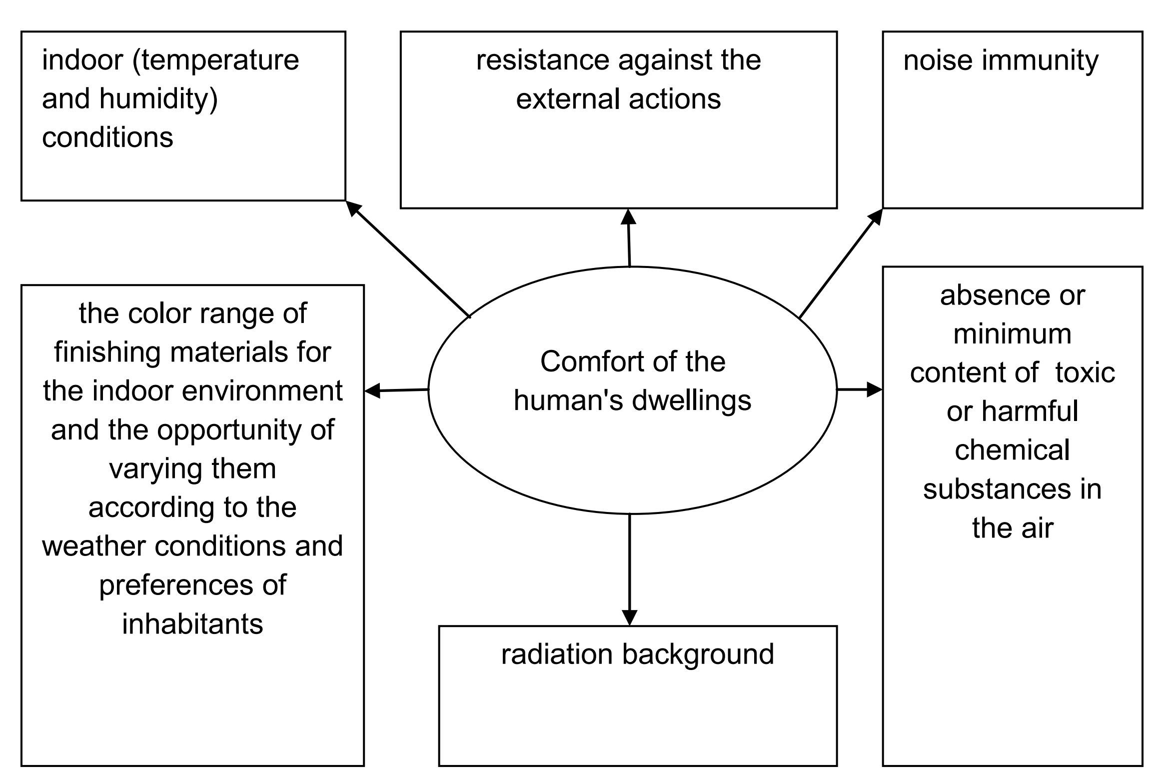


Figure 1. The comfort of living facilities

In this regard the role of soundproof and heat-insulating materials is determining for creating such conditions. The heat-insulating and soundproof materials and products are materials of functional purpose. The first of them are designed for heat insulation, the others are designed for acoustic comfort in buildings. The attempt to unite these two types of material in a single composite is conditioned by the fact that they have much in common, from raw materials and production technology to their structure and properties (e.g., high porosity and low density).

Heat-insulating and soundproof materials allow not only improving the service conditions of buildings, but also saving a considerable amount of materials (brick, cement, timber and metal), distinctly reducing the weight of constructions and overall costs for erecting buildings, as well as increasing the level of constructional works industrialization [6]. The sound-absorbing materials and partially soundproof ones are similar by their structure and methods of their obtaining to heat-insulating materials. Along with a certain similarity between soundproof and heat-insulating materials, they still have a significant difference. This concerns, in the first place, their morphology and the particular properties, resulting from it, which determine the functional application. If for heat-insulating materials it's more desirable to have the closed pores, for soundproof materials the interconnecting and smaller pores are more preferable. Such requirements to the structure of soundproof materials are caused by the following reasons.

The acoustic energy, falling on the enclosure surface, is partially absorbed by it, partially reflected, and partially goes through it:

$$I_{пад} = I_{погл} + I_{отр} + I_{пр} ,$$

where $I_{пад}$, $I_{погл}$, $I_{отр}$ and $I_{пр}$ is the intensity of incident, absorbed, reflected and penetrated sound respectively. The sound-absorption coefficient is determined as the ratio of the absorbed sound intensity to the incident sound intensity:

$$\alpha = I_{погл} / I_{пад} .$$

In porous materials the air oscillations, caused by sound pressure on the surface of material, spread through the pores with subsidence, conditioned by the viscosity and friction near their walls. When a sound wave goes through the material, it causes the oscillative motion of air in its pores, and the smaller pores create the higher resistance than the larger ones. The air motion in it is slowed down, and, as a result of friction, part of the mechanical energy transforms to thermal energy. The specific acoustic impedance of the medium is determined by the formula [7]:

$$\rho c = Z / S ,$$

where ρ – the medium density; c – sound velocity; S – pore section area; ρc – specific acoustic impedance, Z – resistance to sound propagation at the alteration of the section of the pore (or of communicated channel).

As we can see from the formula, the smaller is the diameter of the pore or of the channel between the interconnected pores, the higher is the acoustic resistance and, as a result, the higher are soundproof and sound-absorbing properties of the porous material. But, besides the high soundproof and sound-absorbing ability, the sound insulating materials should meet the other requirements. The sound-absorbing materials must meet the higher, in comparison with heat-insulating materials, requirements, concerning the mechanical strength and decorative qualities, as they are used for wall covering indoors. As well as the heat-insulating materials, they must have low water absorbability, low hygroscopicity, good fire-resistance and biostability.

Since ancient times the humanity uses natural materials of various origin, trying to reproduce the geological processes of rocks and minerals formation to develop the building materials production technologies. For example, conglomerate is the analogue of coarse aggregate concrete, sandstone is the analogue of fine-aggregate concrete, the scouring of primary deposits with water streams is the analogue of plasterwork in buildings and constructions etc. Among the efficient natural inorganic soundproof and heat-insulating materials we can single out pumice and tuff.

Pumice is a high-porosity natural volcanic glass, formed as a result of blowing-up and hardening of magma, effused during the volcanic eruptions. It is formed as a result of such a quick hardening of lava, that minerals don't have time to crystallize out of the molten mass. The average density of pumice is 150-800 kg/m3, it's chemically inert and fire-resistant. The softening temperature range is 1300-1400°C. In most cases by its chemical composition pumice belongs to acidic rocks and consists mostly of glass (the content of crystalline minerals is mostly less then 1%). The pore size of pumice is from fraction of millimeter to 3 mm, the shape of pores is round or prolate. The porosity of pumice amounts to 85-90 %. The ultimate compression strength amounts to 2,5 ... 40 MPa.

Tuff is the natural stone, related to the volcanic activity. It often contains the impurities of non-volcanic rocks. It has the porous structure and is considered the perfect material for decorative purposes. This rock possesses characteristics, due to which it has found wide application in building and architecture; it has agreeable texture and wide color range, heat- and sound-insulating properties, high strength and durability. Tuff is used for handicrafts and household goods production. Its density is 500-800 kg/m3, porosity – from 20 to 50 %, ultimate compression strength – from 10 to 60 MPa, heat conductivity – from 0,20 to 0,35 W/°C [8].

The analysis of these natural materials has shown that they have high strength properties, conditioned by their structure and texture. Pumice consists mainly of

amorphous volcanic glass (the crystalline phase is contained in the range of 1,0-1,5%), and tuff, on the contrary, contains mostly crystalline phases, and a small amount of amorphous phase.

Foam glass (cellular glass) is the closest technogenic analogue of pumice and tuff. The porosity of various types of cellular glass amounts to 80 - 95%, which provides the material with high heat-insulating properties – depending on the specific weight the heat conductivity varies in the range of 0,058 - 0,128 W/(m·°C).

So, nowadays in most of the developed countries the glass-based materials are preferred. Glass is an environmentally-clean, wasteless material, universally used for energy-efficient technologies. But for a wider application in building industry as a universal soundproof and structural insulating material it must be provided with higher strength, while keeping the high soundproof and heat-insulating properties.

Thus, as the matrix of glass composite we have chosen foam glass, and to regulate its texture and structure at the nano, micro and macro level it was modified in order to synthesize a material with new properties, by analogy with porous volcanic rocks. For this purpose we have developed the special nano-modifying additives, improving the strength characteristics of the foam glass at the micro level, when the glass matrix is reinforced with crystalline impurities (the crystalline phases 1-7 μm of size are segregated), creating the amorphous-crystalline lattice, and at the same time, it allows keeping the fine-porous structure (100-500 μm) at the macro level, which doesn't decrease the thermophysical and soundproof characteristics of the new composite material. According to the structure affinity law [9], to reduce the internal stresses in the bulk the modifying additives and the matrix should have the similar structure and composition at the nano-, micro- and macrolevels. So, introducing the finely-dispersed additives, based on technogenic crystalline quartz materials of various origin, into the foam glass allows creating a strong structural heat-insulating material (due to reinforcement), similar to the tuff, and at the same time it allows keeping the high thermophysical properties and low specific weight, as those of pumice.

The testing of theorems concerning designing the soundproof and heat-insulating materials was carried out by the example of foamglass-crystalline material, which was obtained by the traditional powder technology: as crystallization centers, reinforcing the foamglass lattice, the wet magnetic separation waste was used. This technogenic bulk raw material is noted by consisting of quartz of various origin: metamorphogenic chalcedonic quartz, which is highly reactive; dynamo-metamorphosed and contact-metamorphosed quartz, which has the more stable crystal lattice.

The amorphous-crystalline structure determines the high strength properties and thermal-physical characteristics of the material. The model of heat-insulating glass composite structure is presented in fig. 2.

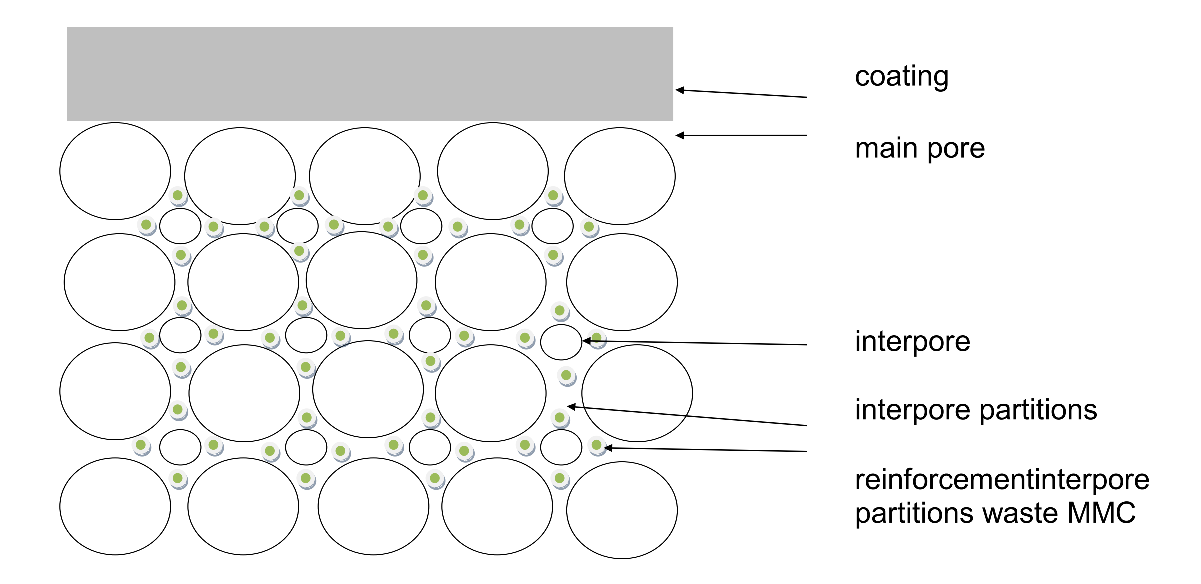


Fig. 2. The structure of heat-insulating constructional glass composite

To strengthen the walling material (glass composite) a finely-dispersed reinforcing crystalline component is added to glass matrix, and to improve the durability and reduce costs at installation the glass composite will have a plasma-chemical coating on the face surface.

This model is confirmed by the research, carried out by means of scanning electron microscopy. In the micrograph of a heat-insulating constructional glass composite sample, shown in fig.3, in the interpore partition we can see crystalline inclusions, reinforcing the matrix.

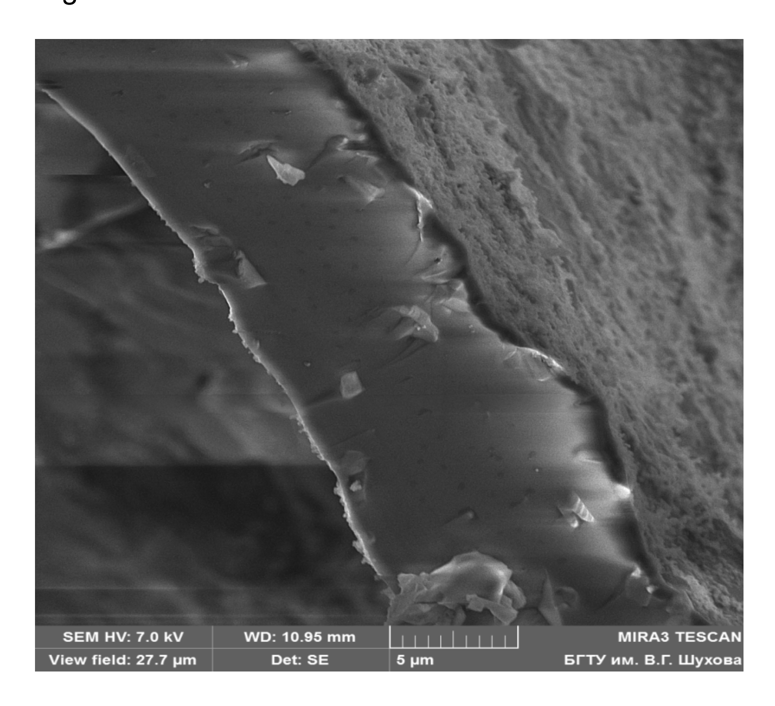


Fig. 3. Micrograph of heat-insulating constructional glass composite sample (interpore partition, reinforced with WMS waste)

The basic aesthetic and consumer properties and technical-performance characteristics of the obtained material are presented in tab. 1.

Table 1

Performance characteristics of the designed material

№ п/п	Property	Value
1	Acidresistance	AA class
2	Water resistance of the coating	III hydrolyticclass
3	Compressionstrength, MPa	6,03-6,5
4	Bendingstrength, MPa	2,16 – 2,24
5	Freeze-thawdurability, cycles	> 50
6	Heat conductivity, W/m·K	0,07-0,09
7	Density, kg/m^3	240-260
8	Waterabsorptioncapacity, %	<8

The application of foamglass-based heat-insulating composite with protective-decorative coating on the face surface in the building industry will allow erecting the more lightweight energy-saving constructions and thus developing areas on loose and boggy grounds, in hot and cold climate areas, reconstructing the existing buildings. At this all the buildings, constructions or structures, built with the use of heat-insulating glass composite, will provide the considerable mitigation of the damage at the adverse technogenic and environmental effects. The glass composite keeps all the basic unique properties of foam glass. In comparison with conventional heat-insulating building materials the glass composite is characterized by low heat conductivity, high strength and processing ease, as well as by ease of installation, environmental safety and longevity. Such a complex of properties is not possessed by any other known heat-insulating or constructional material [9].

The complex of glass composite properties – low heat conductivity, high strength, stability and technological effectiveness – makes this heat-insulating material virtually irreplaceable both in building industry, and in many other spheres.

Due to its cellular structure and vitreous properties, the heat-insulating glass composite is a sufficiently rigid and resilient material. Its ultimate compression strength is within the range from 2 to 6 MPa. At the same time this material lends itself favorably to machining, which allows producing items of any shape.

The blocks of heat-insulating constructional glass composite have the advantage of gas-concrete blocks and meet the requirements to heat-insulating properties of SNiP 23-02-2003 «BUILDINGS HEAT INSULATION». With account of performance standards requirements we have determined the admissible outline dimensions of glass composite blocks and carried out the comparative analysis with gas-concrete blocks (fig.4.).

1) 2)

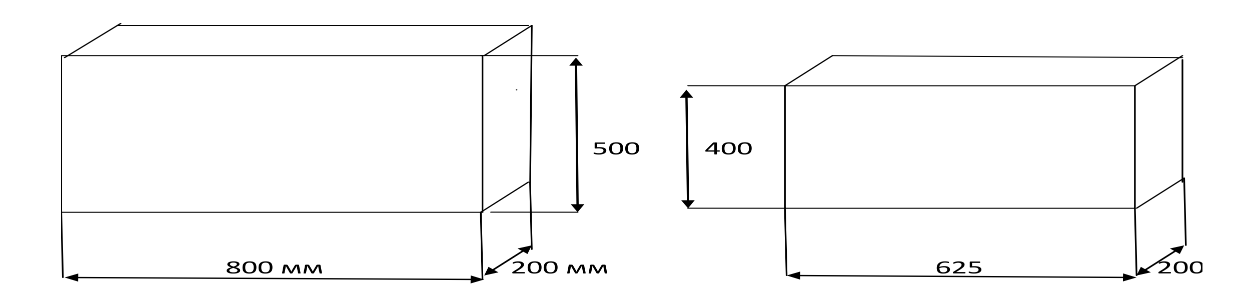


Fig. 4. Outline dimensions:

1- heat-insulating constructional glass composite; 2- gas-concrete blocks

Table 3 gives the comparative characteristics of the blocks.

Table 3

Comparative characteristics of glass composite and gas-concrete blocks

№	Material	Geometrical parameters , mm	Average density , kg/cm^3	Sample weight, kg	Mass performance standard, kg (SNiP23-02-2003)
1	AEROBEL gas-concrete blocks	600x400x200	500	25	notabove 32
2	Heat-insulating constructional glass composite	800x500x200	300	24	

The comparative analysis of a glass composite block and a gas-concrete block (fig. 4 and tab. 3) has demonstrated that a glass composite block weighs 24 kg, more or less similarly to a gas-concrete block (performance standard not above 32 kg), but due to lesser density the geometrical parameters at the same thickness are larger. This will allow decreasing the number of expansion masonry joints and reducing the load on foundation.

To reduce heat losses through the masonry joints one can use perlite and vermiculite sands, which are close in their heat-conductivity properties to the heat-insulating constructional glass composite

Thus, the use of theoretical provisions of the new scientific direction – geonics (geomimetics) permit to synthesize acoustic and structural-insulating glass-composites of new generation by introducing nano-modifying additives, which, possessing amorphous-crystalline framework, are superior to the source material (foam glass) by the strength while maintaining the acousticcharacteristics and thermal insulation parameters.The developed material can be implemented in the construction of pipelines as thermal insulation, as well as in residential construction as an acoustic and

thermal insulation structurally, especially for construction and operation in extreme conditions of the North and the Arctic.

Literature

1. Lesovik V. S. Geonica, genomatica. Examples in building materials science. Belgorod: BSTU, 2014. pp. 195
2. Lesovik V. S. Geonika (geomimetika) as the transdisciplinary direction of researches//the Higher education in Russia. 2014. No. 3. P. 77-83.
3. Lesovik V. S. Geonika (geomimetika) and problems of construction materials science. Belgorod: BSTU, 2014. P. 224-229.
4. Lesovik V. S. Technogenic metasomatism in construction material science / V. S. Lesovik // International collection of scientific papers "Building materials – 4C: composition, structure, condition and properties. Novosibirsk. 2015. P. 26-30.
5. Lesovik V. S., Belentsov YU.A., Kuprina A.A. Use of provisions geonick names at design of designs for work in the conditions of dynamic and seismic loadings // News of higher educational institutions. Construction. 2013. No. 2-3 (650-651). P. 121-126.
6. Minko N. I. Inorganic heat-insulating materials. Scientific bases and technology / N. I. Minko, O. V. Puchk, M. N. Stepanov, S. S. Vaysera. Belgorod: BSTU. 2014. pp. 263.
7. Ivanov N. I. Engineering acoustics. Theory and practice of fight against noise: Textbook / Ivanov N. I. 2013. pp. 432.
8. Logvinenko, N.V., 1984. Petrology of sedimentary rocks. Graduate School, pp: 414.
9. Lesovik V. S., Zagorodnyuk L.H., Chulkova I.L. The law of affinity of structures in materials science // Basic researches. 2014. No. 3-2. P. 267-271.

Authors:

Doctor of Technical Sciences, professor V.S Lesovik naukavs@mail.ru@mail.ru
Belgorod Shukhov State Technological University
Russia, 308012, Belgorod, Kostyukov str., 46.

Cand. of Technical Sciences O.V.Puchka, oleg8a@mail.ru
Belgorod Shukhov State Technological University
Russia, 308012, Belgorod, Kostyukov str., 46.

Cand. of Technical Sciences, Shubin I.L., shuig@mail.ru
Research and Scientific Institute
of Structural Physics (RSISP RAACS)
Russia, 127238, Moscow, Lokomotiv, 21

a postgraduate student, S.S. Vaysera vaisera_sergei@mail.ru
Belgorod Shukhov State Technological University
Russia, 308012, Belgorod, Kostyukov str., 46.

Van, V.-T.-A., Rößler, C., Dressel, D., Ludwig, H.-M.

Freeze-thaw Resistance of High and Ultra-High Performance Concretes Containing Rice Husk Ash

1. Introduction

Freeze-thaw resistance is one of characteristics of concrete durability. The degradation of concrete due to freeze-thaw conditions strongly affects its quality and service life. The ability of a concrete to resist the damage due to frost action depends on the characteristics of both the cement paste and the aggregate. The degree of deterioration of concrete is controlled by the interaction of several factors such as the location of escape boundaries, the pore structure of concrete, the degree of saturation, the rate of cooling, the tensile strength of concrete… It is commonly known that air entrainment is used to control the escape boundaries in the cement paste matrix and using prober mix proportions and curing can improve its pore structure to enhance freeze-thaw resistance of concrete [1]. However, air entrainment has a negative effect on pore structure in the cement matrix and thus on properties of concrete, especially compressive strength.

The annual production of rice paddies in the world is about 700 million tons [2]. Thus about 140 million tons of rice husk are disposed as waste causing environmental problems in rice producing countries like Vietnam, China, Thailand, etc. And 28 million tons of rice husk ash (RHA) can potentially be burned from rice husk. It is fondly acknowledged that under suitable burning conditions, RHA has a very high pozzolanic reactivity comparable with that of silica fume (SF) [3-8]. This renewable amorphous siliceous material can be used to partially replace cement to produce more sustainable concrete. Using RHA also increases the income of farmers in developing countries.

Previous studies [3] indicated that with the mesoporous structure, RHA can absorb significantly more water on internal and external surfaces than SF which allows Ca^{2+} ions to diffuse into internal parts of particles. RHA also acts as an internal curing agent in Ultra- high performance concrete [8]. Thus, a continuous hydration of cement and a long lasting pozzolanic reaction of RHA in cement matrix with water to binder ratio of 0.22 can proceed up to 91 days even after heat treatment [3]. Therefore, RHA improves the microstructure of cement matrix. The pores in RHA particles may also enhance freeze-thaw resistance of concrete.

Therefore, the effect of RHA on compressive strength and freeze-thaw resistance of high performance and ultra-high performance concretes was assessed in this study.

2. Materials, Compositions and Methods

2.1. Materials

The RHA is a mesoporous amorphous siliceous material with mean particle size of 7.41µm, specific surface area of 52.3 m^2/g (Brunauer-Emmett-Teller method). RHA

possesses specific pore volume of 0.1164 cm^3/g (Barrett-Joyner-Hanlenda method). More characteristics of the RHA are given elsewhere [3, 7].

In high performance concrete (HPC), CEM I 42.5 N (sd) conforming to DIN EN 197-1, fine sand and coarse aggregate were used. An air entraining agent (AEA) was utilized to control the air content in HPC-2 (Table 1). A small superplasticizer dosage was used in HPC containing RHA to control its workability. In ultra-high performance concrete (UHPC), ordinary Portland cement, CEM I 52.5 N-SR3/NA conforming to DIN EN 1164-10, ground granulated blast-furnace slag (GGBS), and RHA were used. Quartz powder and quartz sand were filler and aggregate, respectively. Superplasticizer was a polycarboxylate ether type.

2.2. Concrete compositions and test methods

Compositions of HPC used in this study are given in Tab.1. HPCs were mixed in a Pemat ZK30 mixer. The workability of the HPC mixtures met the classification of C1/C2. Air content of HPC-1, HPC-2 and HPC-3 is 1.3%, 5.6%, and 1.1%, respectively. Samples were casted in 10 × 10 × 10 cm^3 sized moulds for compressive strength test.

Tab.1:
HPC compositions

HPC	Cement	Fine aggregate	Coarse aggregate	RHA	AEA	Total water	w/b
	[kg/m³]						
HPC-1	420	574.1	1275.1	-	-	176.4	0.42
HPC-2	420	539.2	1197.5	-	1.1	176.4	0.42
HPC-3	336	564.3	1253.3	84	-	176.4	0.42

Tab.2:
UHPC compositions

<table>
<tr><th rowspan="2">UHPC</th><th>Cement</th><th>Quartz Sand</th><th>Quartz Powder</th><th>RHA</th><th>GGBS</th><th>Total water</th><th>SP</th><th rowspan="2">w/b</th><th rowspan="2">W/F_v</th></tr>
<tr><th colspan="6">[kg/m³]</th><th>[%]</th></tr>
<tr><td>U1-RHA</td><td>780.8</td><td rowspan="2">1029.6</td><td rowspan="2">207.8</td><td rowspan="2">155.1</td><td>-</td><td rowspan="2">216.5</td><td>1.0</td><td>0.231</td><td rowspan="2">0.55</td></tr>
<tr><td>U2-RHA</td><td>579.3</td><td>183.2</td><td>0.8</td><td>0.236</td></tr>
</table>

UHPC compositions are in Table 2. The ratio W/F_v is volume of water to volume of fine materials (i.e. cement, pozzolans and quartz powder). Superplasticizer dosage is given as dry weight referred to the amount of cementitious materials (i.e. cement and pozzolans). 1 vol.-% of steel fibers (a length of 9 mm and a diameter of 0.15 mm) was added to the mixture for producing prisms (4 × 4 × 16 cm^3) to measure compressive strength of UHPC. When fibers were used, volume of quartz sand was equally replaced

by volume of fibers. UHPC was mixed with a total mixing time of 15 minutes based on the sequence shown elsewhere [8]. All the UHPC mixtures had mini-cone slump flow over 280 mm without stroking. UHPC samples were casted with 30 seconds of vibration and were kept in moulds at 20°C, 95% relative humidity (RH) for 48h. After demoulding, the samples were kept at 20°C and 100% RH until testing.

Frost and de-icing salt resistance test with sodium chloride solution of HPC and UHPC samples has been done as specified in RILEM TC 117 recommendation- the capillary suction of de-icing solution and freeze-thaw (CDF) test [9]. The surface scaling, relative dynamic modulus of elastic (E-modulus) and liquid uptake were reported up to 56 freeze-thaw cycles as specified in RILEM TC 176- the capillary suction, internal damage and freeze-thaw (CIF) test [10].

3. Results and discussion

3.1. Compressive strength

Compressive strength results of HPC and UHPC is presented in Fig.1. With HPC (Fig.1a), compressive strength of HPC-3 at the early ages (2 and 7 days) is lower than that of HPC-1. However, compressive strength of HPC containing RHA (HPC-3) clearly exceeds the strength of HPC containing 100% cement (HPC-1) at the extended hydration periods. HPC-2 contains an air entraining agent (AEA) which conducts 5.6% air content for the mixture. Compressive strength of HPC-2 is strongly decreased compared to those of HPC-1 and HPC-3. At the age of 56 days, compressive strength of the mixtures without AEA is over 90 MPa meanwhile compressive strength of HPC-2 containing AEA is about 55 MPa. These results indicate that RHA enhances compressive strength of HPC, the air entrainment strongly reduces the strength of the concrete.

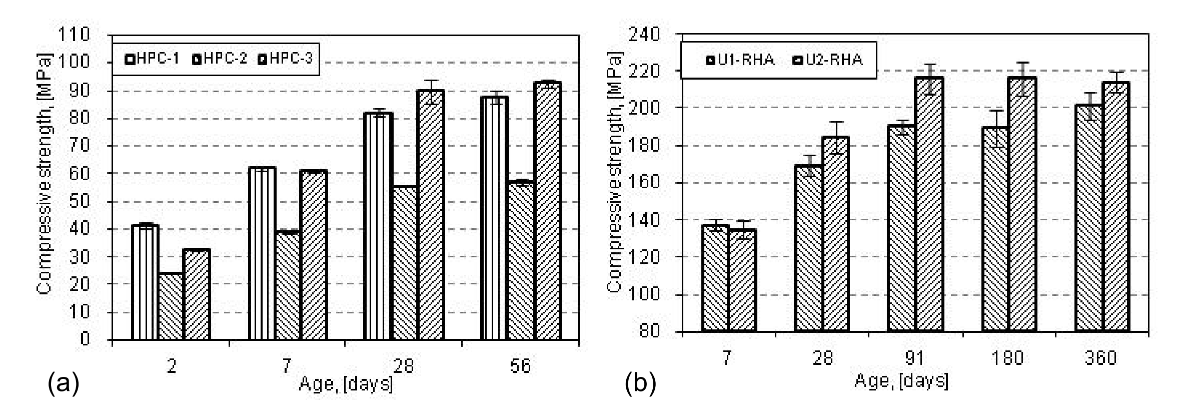


Fig.1: Compressive strength of HPC (a) and UHPC (b) at different ages

Results in Fig.1b show that compressive strength of UHPC containing RHA obtains over 169 MPa and 200 MPa at the ages of 28 days and 365 days, respectively. The addition of GGBS clearly enhances the strength of UHPC containing RHA. More detail information about compressive strength of UHPC containing RHA could be found in elsewhere [8].

3.2. Freeze-thaw resistance

3.2.1. High performance concrete

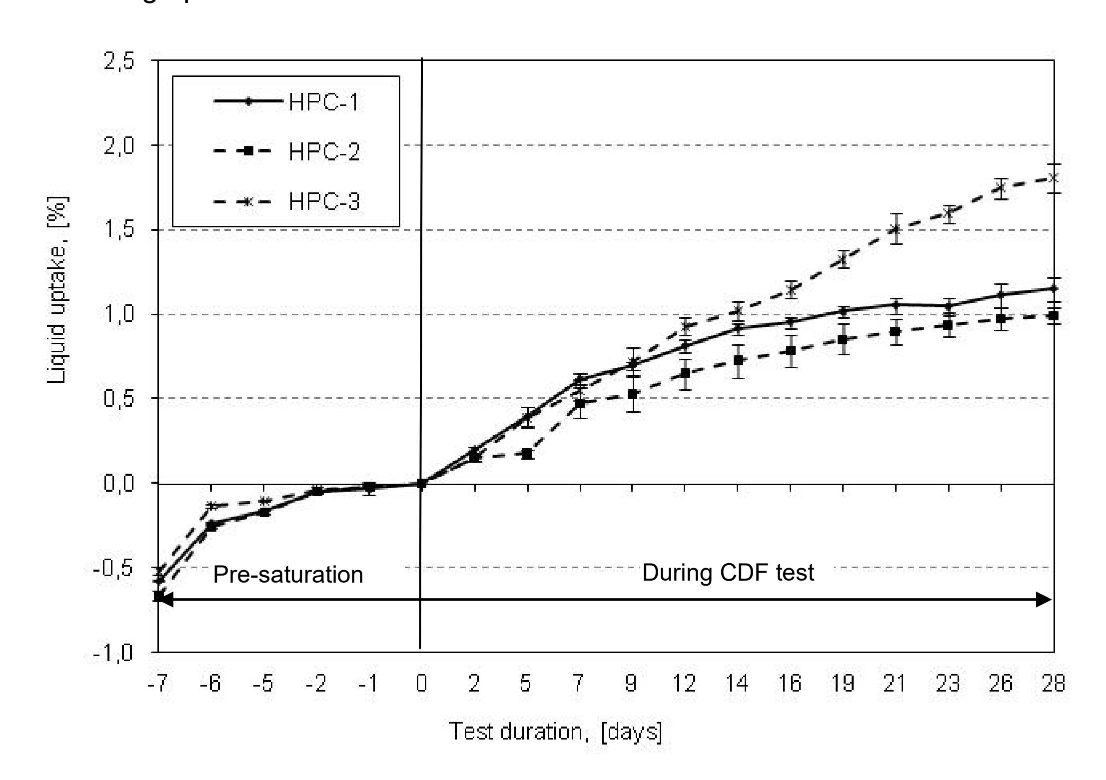


Fig.2: Liquid uptake of HPC during CDF-testing

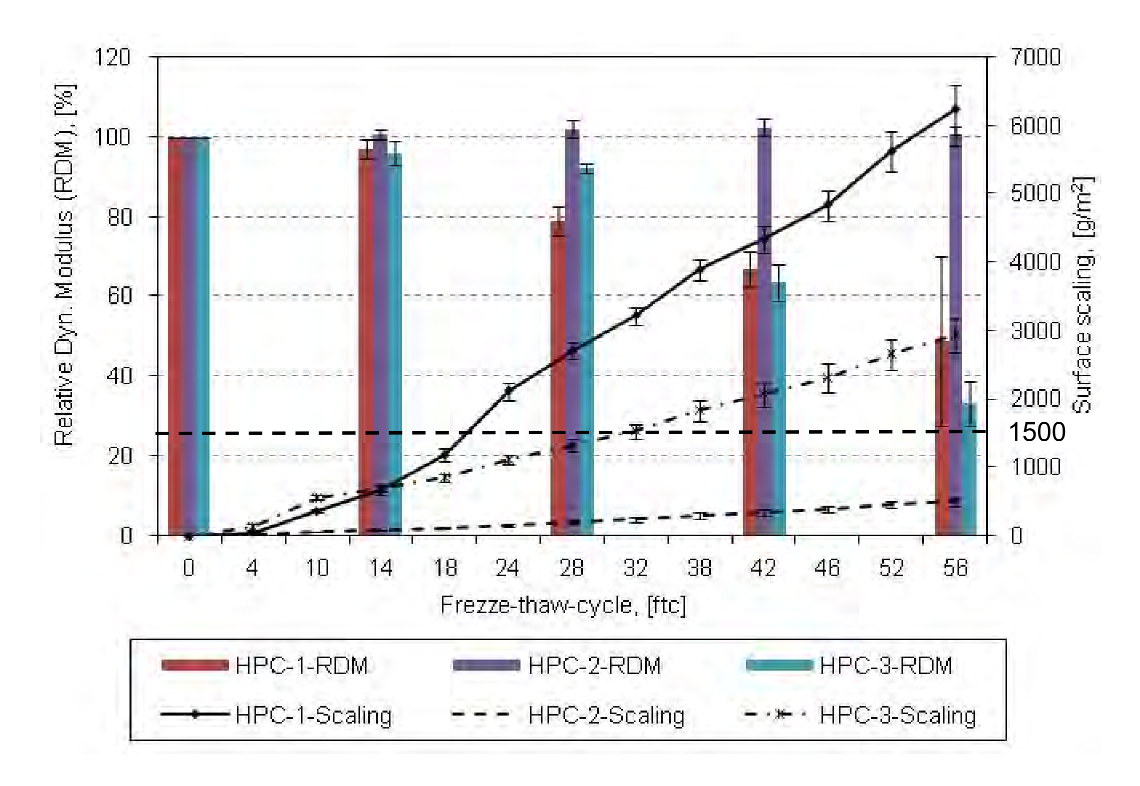


Fig.3: Surface scaling and internal damage of HPC during CDF-testing

The moisture uptake for 7 day pre-saturation by capillary suction and sodium chloride uptake during 56 freeze-thaw cycles (ftc) of HPC are showed in Fig. 2. During the 7 days of capillary suction and the first 7 days of the frost testing, all curves are close together. The capillary water uptake of HPC containing RHA (HPC-3) is lowest meanwhile the water uptake of HPC-1 is slightly lower than that of HPC-2. The NaCl uptake of HPC-1 is lower than that of HPC-2 and their curves are almost parallel during 56 ftc. The NaCl uptake of HPC-3 is similar to that of HPC-1 during the first 18 ftc and then the liquid uptake of HPC containing RHA exceeds that of HPC-1 (Fig.2).

Results of surface scaling and internal damage of HPC is showed in Fig. 3. The surface scaling of concrete containing 100% cement and without AEA (HPC-1) exceeds that of concrete containing RHA and without AEA (HPC-3) after 14 ftc. After 28 ftc, surface scaling of HPC-1 and HPC-3 is about 2715 g/m^2 and 1331 g/m^2, respectively. The surface scaling of HPC containing RHA is still below 1500 g/m^2, the surface scaling value after 28 ftc recommended by RILEM-procedure [9]. AEA strongly improves the surface scaling resistance of HPC (HPC-2). After 56 ftc, HPC-2 possesses the surface deterioration of 509 g/m^2 meanwhile the surface damage of HPC-1 and HPC-3 are 6327 g/m^2 and 2941 g/m^2, respectively.

The Internal damage of concrete during frost and de-icing test was studied as the relative dynamic modulus change. Generally, this test method assumes that the frost and de-icing cycling test will lead to the reduction of the relative dynamic modulus due to the development of internal microcracking. The results of the relative dynamic modulus of HPC in Fig. 3 show that the relative dynamic modulus of HPC-2 with 5.6% air content is still about 100% after 56 ftc. The internal damage rate of HPC containing RHA (HPC-3) is slower than that of HPC-1 during the first 28 ftc. Whereas, from 28 ftc to 56 ftc, the internal damage rate of HPC containing RHA (HPC-3) exceeds that of HPC-1 (Fig. 3).

3.2.2. Ultra-high performance concrete

Fig. 4 shows the moisture uptake for 7-day pre-saturation by capillary suction and sodium chloride uptake during 56 freeze-thaw cycles of UHPC. The results clearly show that frost and de-icing in sodium chloride solution strongly increases the liquid uptake of concrete. The moisture uptake of UHPC after 7 day pre-saturation is about 0.15% compared to about 1.0-1.5% sodium chloride solution uptake after 14 freeze-thaw cycles (7 days).

Results of surface scaling and internal damage of UHPC in Fig. 5 show that all the UHPC samples have surface scaling lower than 175 g/m^2 after 56 freeze-thaw cycles (ftc). This value is far below 1500 g/m^2, the value recommended by RILEM-procedure [9], despite the test has been extended up to 56 cycles. The relative dynamic modulus of UHPC containing RHA after 56 ftc is still higher than 100%. These results confirm that UHPC containing RHA possesses a very high frost and de-icing salt resistance. The combination of RHA and GGBS improves the liquid uptake characteristics of UHPC and its freeze-thaw resistance.

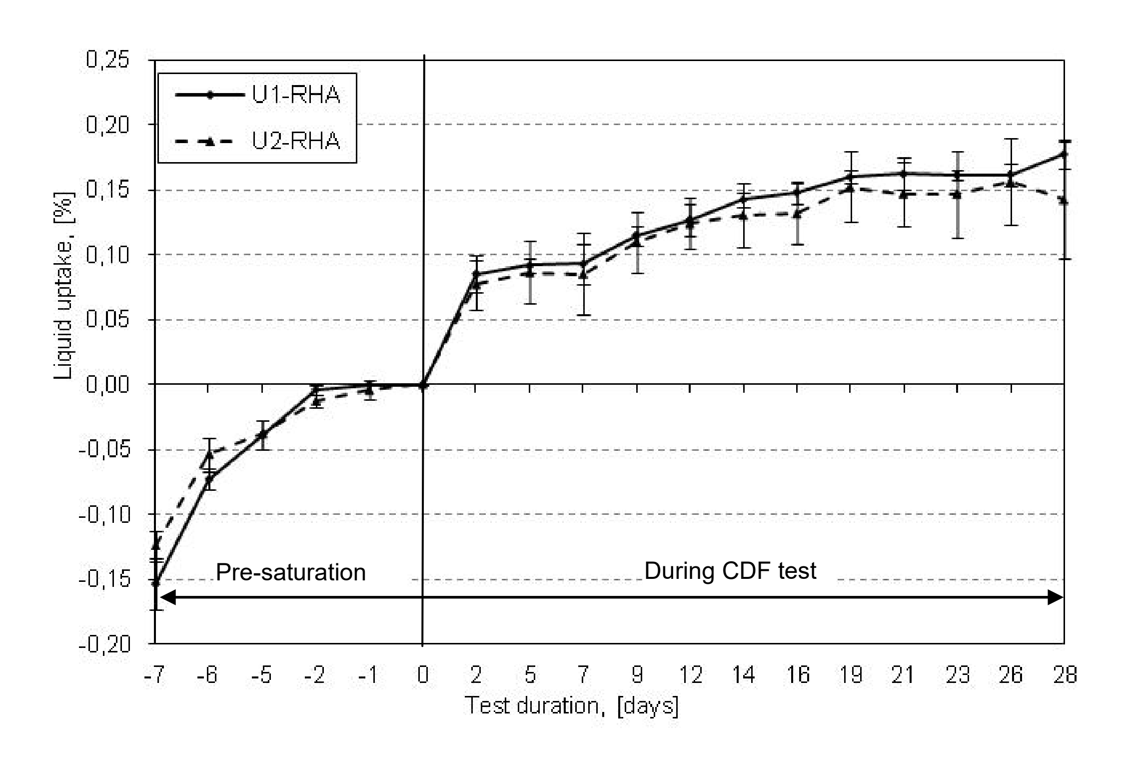


Fig.4: Liquid uptake of UHPC during CDF-testing

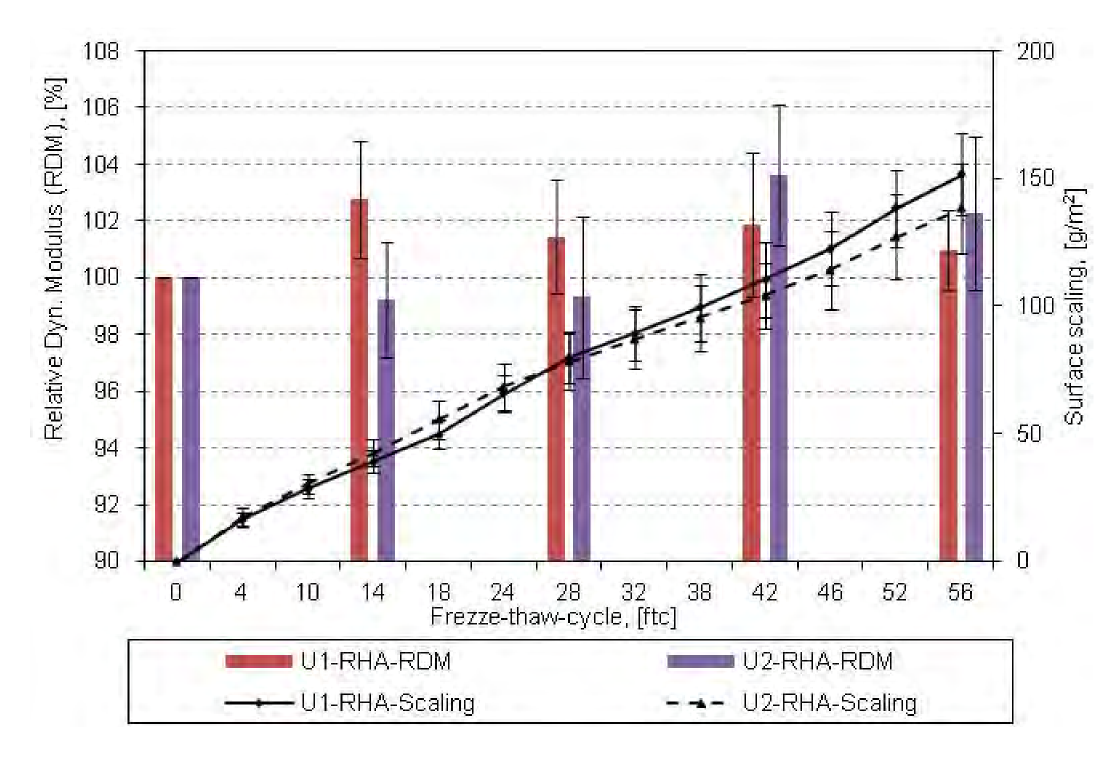


Fig.5: Surface scaling and internal damage of UHPC during CDF-testing

4. Conclusions

Within this paper, the liquid uptake, surface scaling and internal damage progress of different HPC and UHPC mixtures containing rice husk ash in the CDF test have been presented besides the compressive strength. From the results, it can be concluded that:

- RHA enhances long term compressive strength of HPC. The air entraining agent increases the air content in HPC and hence strongly decreases compressive strength of HPC. RHA can be used to produce UHPC with compressive strength over 200 MPa at the age of 365 days. The combination of RHA and GGBS enhances compressive strength of UHPC containing RHA.

- HPC containing RHA has lower capillary water uptake but higher NaCl uptake during the CDF test compared to HPC without RHA. The liquid uptake of UHPC containing RHA is about 10 times lower than that of HPC. The combination of RHA and GGBS improves liquid uptake characteristics of UHPC during the CDF test.

- RHA clearly reduces the surface scaling of HPC during the CDF test. After 28 ftc, the surface scaling of HPC containing RHA is still below 1500 g/m^2, the CDF test threshold for freeze-thaw resistance of concrete. RHA improves the internal damage resistance of HPC during the first 28 ftc.

- Freeze- thaw resistance of UHPC containing RHA is very high. The combination of RHA and GGBS improves the frost resistance of UHPC containing RHA.

Acknowledgments

The authors would like to thank for the PhD scholarship sponsored by Ministry of Education and Training of Vietnam, F.A. Finger-Institute for Building Materials Science (FIB)- Bauhaus University Weimar and German Academic Exchange Service (DAAD).

Literatur/ References

[1] Mehta, P.K. and P.J.M. Monteiro, *Concrete- Microstructure, Properties, and Material*. Vol. 3rd edition, McGraw-Hill (2006).

[2] FAOSTAT. *Rice production*. (2012) [cited 2012 15. February]; Available from: http://faostat.fao.org/site/567/DesktopDefault.aspx?PageID=567#ancor.

[3] Van, V.-T.-A., et al., *Mesoporous structure and pozzolanic reactivity of rice husk ash in cementitious system.* Construction and Building Materials, (2013). **43**(0): p. 208-216.

[4] Sugita, S., M. Shoya, and H. Tokuda. *Evaluation of Pozzolanic Activity of Rice Husk Ash*. in *Proceedings of the 4th CANMET/ACI International Conference on Fly ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete*. (1992). Istanbul, Turkey.

[5] Chandrasekhar, S., et al., *Review Processing, properties and applications of reactive silica from rice husk—an overview.* Journal of Materials Science, (2003). **38**(15): p. 3159-3168.

[6] Nair, D.G., et al., *A structural investigation relating to the pozzolanic activity of rice husk ashes.* Cement and Concrete Research, (2008). **38**(6): p. 861-869.

[7] Van, V.-T.-A., et al., *Pozzolanic reactivity of mesoporous amorphous rice husk ash in portlandite solution.* Construction and Building Materials, (2014). **59**(0): p. 111-119.

[8] Van, V.-T.-A., et al., *Rice husk ash as both pozzolanic admixture and internal curing agent in ultra-high performance concrete.* Cement and Concrete Composites, (2014). **53**(0): p. 270-278.
[9] Setzer, M., G. Fagerlund, and D. Janssen, *CDF test — Test method for the freeze-thaw resistance of concrete-tests with sodium chloride solution (CDF).* Materials and Structures, (1996). **29**(9): p. 523-528.
[10] Setzer, M., et al., *CIF-Test-Capillary suction, internal damage and freeze thaw test.* Materials and Structures, (2001). **34**(9): p. 515-525.

Authors:

Dr. Viet-Thien-An Van [a]
Dr. Christiane Rößler [b]
Dipl. Dennys Dressel [c]
Prof. Host-Michael Ludwig [b]

[a] Building Materials Technology Department, National University of Civil Engineering, Hanoi, Vietnam.
[b] F.A. Finger Institute for Building Materials Science, Bauhaus-Universität Weimar, Germany.
[c] Dyckerhoff GmbH, Germany

Karapetyan, K.A., Avanesyan, A.S., Avetisyan, R.A.

Influence of the concrete aging inhomogeneity on the carrying capacity of the building structures elements

Introduction

When aging of massive concrete and reinforced concrete constructions in the medium with not high humidity, the influence of the atmosphere conditions change, firstly, tells on the peripheral layers. The denoted layers, the square of which may compose the considerable part of the general square of the constructions elements cross-section, dehydrate early. Connected with this, the concrete hardening process in time, and, therefore, its mechanical characteristics in the mentioned layers, turns out to be different from the one in the depth of the massives [1].

In the given paper the dynamics of the development in time of creep resistance strength and capacity of the concrete in various zones of massive elements cross-section (inhomogeneity of mechanical characteristics along the section) is discussed. The question of calculation and estimation of the stresses and carrying capacity of reinforced concrete beams and concrete columns taking into account the experimentally obtained data, is discussed as well.

It is assumed, that the results of the studies, discussed here, as well as the papers earlier published by us [2;3], will represent great interest for the researchers, studying the problems in the given field.

1.Experimental process

For the experimental investigation of the behavior in time of strength in compression and the concrete creep resistance in various coordinates of massives cross-section cylinders with diameter of 57 cm and height of 25 cm in the amount of 7 were made of concrete on the lipoic pumice.

At reaching the age 28 days; 3 months; 6 months; 1 year; 2 years; 5.5 years and 18 years from 4 different zones of the section of one of prepared massives (fig. 1.1) test samples – cylinders with diametre of 5.55 cm and height of 22cm were drilled out and tested.

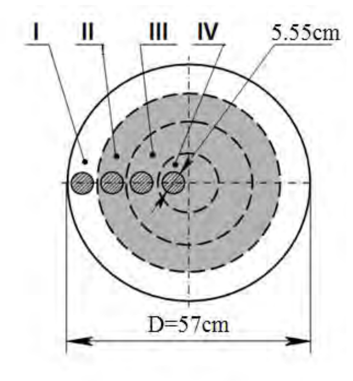


Fig.1.1.The zones of the cross-section of massive cylinder made of lipoie pumice concrete from which test samples had been drilled.

The analysis of the obtained experimental data, was conducted, coming out of the comparison of characteristics of strength and deformative properties of the outer (peripheric) layer concrete (zone 1, fig. 1.1) and kernel part (zones II, III and IV, fig. 1.1) of the massives as the obtained data, relating to the zones of the sections II, III and IV at each age turned out to be close.

When conducting the creep, as well as shrink deformations study at the material age of 28 days; 3 months; 6 months and 1 year for the imitation of the concrete location conditions in the kernel of the massives, the test samples, drilled out of this part, were immediately hydroisolated. The samples, drilled out of the peripheric drying layers, the thickness of which at climate conditions of Armenia makes up approximately 9 cm, were left without hydroisolation. The value of the constant compressing stress for all the loaded samples composed 5 MPa.

2.The results of the short-term experiments

Discussion. The calculation of the constructions bending element taking into account the obtained data

2.1.Stable inhomogeneity of the concrete along cross-section of the massives

The results of the short-term experiments are represented in the fig. 2.1.1.

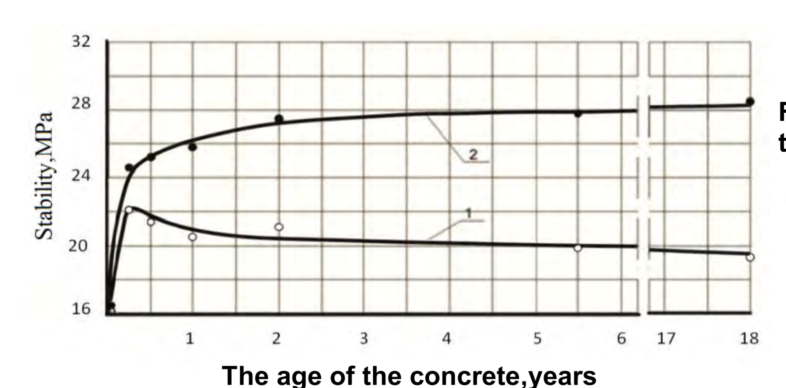


Fig.2.1.1.Curve changes in time of the concrete stability in peripheric layers (1) and the kernel (2) part of the mass

According to the results shown in the fig. 2.1.1 at the age of 28 days the indexes of the concrete stability of the mass peripheric layers (R_O^-) and the kernel part (R_K^-) turned out to be practically similar. I.e. up to that age the massive lipoic pumice element by stability in the limits of the whole section is homogeneous.

The comparison of the fig. 2.1.1 data shows, that at the age of 18, the concrete stability along the whole cross-section appears to be increased, yet, in various degrees in dependence of the section zone. With this, if in the kernel part the increase of the stability takes place monotonicly and reaches 73% in comparison with the stability at the age of 28 days (R_{28}), then in the peripheric zone it happens nonmonotonely: up to the age of 6 months the stability increase is observed up to 34% with respect to R_{28}, and later downturn for 14% from the maximum value is observed.

On the dynamics of the inhomogeneity development of the concrete stability in time in the limits of the cross-section of the mass element we can judge by the inhomogeneity H coefficient (relation of the values R_K^- and R_O^- at one and the same age).

According to the conducted calculations with the increase of the age 28 days up to 18 years, monotone increase of the coefficient value H from 1.02 to 1.48 takes place. It

should also be mentioned, that with the increase of the age, monotone decrease of the concrete volume massive is observed, the finite measure (at the age of 18) of which in the kernel of the massive is approximately 3.1%, and in the peripheric layers it reaches up 7.8%.

2.2.Variant of the reinforced concrete beams calculation taking into account the stable inhomogeneity of the concrete along the cross-section.

On the base of the calculation the determination of the carrying capacity in the form of the limit bending moment M_{lim} by the usual method is laid [4]. It is assumed, that the outer strip of the section with the thickness *c* has stability to compression R_O^-, different from the stability of the inner part of the section R_K^-.

For the beams of the rectangular section (fig. 2.2.1) in case of a homogeneous concrete we have the following correlations of static [4].

$$m_f R_f F_f = R_k b x_0 \quad (2.2.1), \qquad M_{\lim}^0 = R_k b x_0 \left(h_0 - \frac{x_0}{2} \right) \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad (2.2.2)$$

Where m_f, F_f and R_f are correspondingly the coefficient of the work conditions, the square of the cross-section and the fitting stability, b is the width of the bending element, h_0 is the distance from the edge of the compressed area to the centre of gravity of the fitting, x_0 is the height of the compressed zone of the homogeneous element.

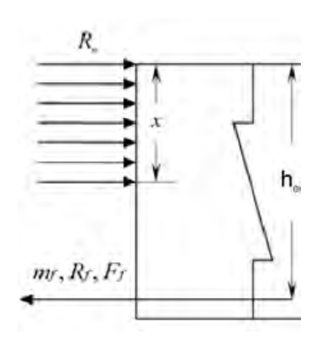


Fig. 2.2.1

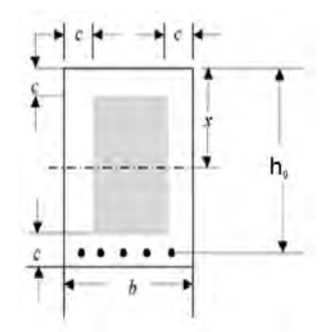


Fig. 2.2.2

When considering the concrete bending, taking into account the decrease of the outer layer stability with the thickness c (fig. 2.2.2) up to the value R_O instead of correlation (2.2.1) and (2.2.2) we shall have

$$m_f R_f F_f = R_k (b-2c)(x-c) + R_O c(2x+b-2c), \quad (2.2.3)$$

$$M_{\lim} = R_k (x-c)(b-2c)\left(h_0 - c - \frac{x-c}{2} \right) + R_O \left[2cx\left(h_0 - \frac{x}{2} \right) + (b-c)c\left(h_0 - \frac{c}{2} \right) \right] \quad (2.2.4)$$

As it is noted in the paper [4] at x/h_0 > 0.55the reinforced concrete beam fracture takes place from the punching of the concrete, while at x/h_0 >0.55 the fracture is proceeded by an essential increase of its punching connected with the achievement of the fitting

fluidity limit. Naturally, requirements x/h_0 >0.55 are necessary for the beams design as for homogeneous as well as for inhomogeneous concrete.
In Tab. 2.2.1 numerical values of weakening coefficient of the beam carrying capacity $K_{weak} = M_{lim} / M^0_{lim}$ under the conditions $R_O^- \approx 0.7 R_k^-$, which is comformed with the results, brought in fig. 2.1.1.

Tab. 2.2.1:
The coefficient values of K_{weak} beams weakenings under the bend in consequence of the concrete inhomogeneity

	h \ b	20	40	60	80	∞
Bend at $x_0 = \frac{h_0}{3}$	50	0.9186	0.9343	0.9385	0.9405	0.9458
	40	0.9172	0.9280	0.9309	0.9323	0.9358
	30	0.9155	0.9201	0.9213	0.9219	0.9234
	20	0.9140	0.9140	0.9140	0.9140	0.9140
Bend under limit reinforcement $x = x_0 = 0.55h_0$	50	0.7172	0.7947	0.8205	0.8334	0.8716
	40	0.7142	0.7785	0.8000	0.8107	0.8429
	30	0.7090	0.7534	0.7680	0.7752	0.7969
	20	0.7018	0.7098	0.7125	0.7138	0.7178

The determination of the values K_{weak} is realized in the following way.
Reinforcement of the beam, providing $x_0 = h_0/3$, moreover the calculation values x in all considered cases did not reach 0.55 h_0 (Tab. 2.2.1, first part), is admitted.
In this case taking account of the weakenings of the beam section peripheric areas brings to the increase x, but the decrease of the limit perceptible bending moment turns out to be unessential and does not reach 9%.
In the second part of the Tab. 2.2.1 more unfavourable cases of the beam bend along its limit reinforcement x_0= 0.55 h_0 were considered. With this weakening of the surface layers of the beam should bring to understand of the fitting, as the increase of the value x can not be justified, i.e. condition (2.2.3) is not satisfied.

3.The results of prolonged experimnents
Discussion. The calculation of the compressed elements of the constructions taking into account the obtained data.
3.1 The concrete creep resistance of various zone of the massives cross-section

The results of the investigations of the concrete creep are brought in fig. 3.1.1.
The comparison of the data of this figure shows, that the relation value of the concrete creep deformations of the massive outer layer ($\varepsilon_O^-(t,\tau)$) to the creep deformations of its kernel part $(\varepsilon_O^-(t,\tau))$ (coefficient H_c^- of the creep resistance inhomogeneity along the section) at any moment of the observation practically does not depend on the

duration of outer load action. It only depends on the concrete age $(t-\tau)$ to the moment of loading (fig. 3.1.1). This dependence may be represented by the following formula.

$$H_c^-(\tau) = \varepsilon_O^-(t,\tau)/\varepsilon_k^-(t,\tau) = 10.6\frac{\tau+33}{\tau+133} \quad (3.1.1)$$

Calculated according (3.1.1) the values of the coefficient $H_c^-(\tau)$ for the ages 28 days; 3 months; 6 months; 1 year at the moment of loading compose correspondingly 4.0; 5.8; 7.2 and 8.4, and at $\tau \to \infty$ – $H_c^-(\tau) = 10.6$

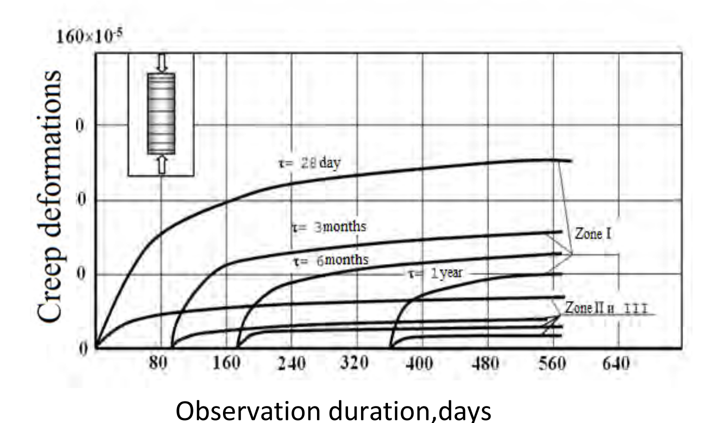


Fig. 3.1.1 Creep curves of lipoic pumice concrete of the section various zones of the massive cylinder under the axial compression

3.2. Calculation variant of the concrete columns taking into account inhomogeneity of concrete creep along the cross-section

Assume, that the deformable characters of the concrete are determined by the linear theory of heridity [5]. With this the inhomogeneity is connected with the difference of process run of hardening and aging connected with different humidity of the concrete. That is, the relation for the deformation ε and stress σ may be written in the following form:

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma(x,y,t)}{E(x,y,t)} + \int_0^t -\frac{\partial C(t-\tau,\tau,x,y)}{\partial\tau}\sigma(x,y,\tau)d\tau\,, \quad (3.2.1)$$

In (3.2.1) x and y are the section coordinates, E is elasticity module, $C(t-\tau,x,y)$ is the concrete creep measure.
The equation (3.2.1) may be considered as Voltera integral equation of the second kind [6] relative to $\sigma(x,y,t)$, the solution of which is written in the following form:

$$\sigma(x,y,t) = E(x,y,t)\varepsilon(t) - \int_0^t E(x,y,\tau)\varepsilon(\tau)H(t,\tau,x,y)d\tau\,, \quad (3.2.2)$$

where $H(t,\tau,x,y)$ is resolvent kernel of the integral kernel - $E(x,y,t)\dfrac{\partial C(t-\tau,\tau,x,y)}{\partial \tau}$

Integral condition of equilibrium will be represented in the form of the following equation:

$$\varepsilon(t)\int_F E(x,y,t)dF - \int_0^t \varepsilon(\tau)\int_F E(x,y,\tau)H(t,\tau,x,y)dFd\tau = P(t), \qquad (3.2.3)$$

Where P is the compressing force.

The equation (3.2.4) may be solved relative to $\varepsilon(t)$ by the following method:

$$\varepsilon(t) = \frac{1}{\int_F E(x,y,t)dF}\left[P(t) + \int_0^t P(\tau)\chi(t,\tau,x,y)d\tau\right], \qquad (3.2.4)$$

where $\chi(t,\tau,x,y)$ is the resolvent of the integral equation (3.2.3).

The distribution of the stresses $\sigma(x,y,t)$ is determined by formula (3.2.2) after substituting in it expression (3.2.4).

Practical application of the present solution is rather complicated, connected with which we make an assumption about similary of homogeneity in relation of elastic-instant and rheological properties of the material, expressed in the fulfillment of the following conditions:

$$E(x,y,t) = \frac{E_0(t)}{\eta(x,y)}; \quad C(t-\tau,\tau,x,y) = C_0(t-\tau,\tau)\cdot\eta(x,y), \qquad (3.2.5)$$

where $\eta(x,y)$ is certain function, determining inhomogeneity of the material mechanical behavior, E_0 and C_0 are elasticity modules and creep measure at some point.

In this case the distribution of the stresses is determined by the following formula, obtained analogously (3.2.1) – (3.2.4):

$$\sigma(x,y,t) = \frac{P(t)}{\eta(x,y)\int_F \frac{dF}{\eta(x,y)}}. \qquad (3.2.6)$$

Consider the calculation of the stresses in the cross-section of the columns on the base of the experimental data on inhomogeneity of a light concrete creep on lipoic pumice, loaded at the age of 28 days, in the direction to the perpendicular layers of concreting (fig. 3.1.1).

Under the condition that the deformations in the direction of the axis of the column do not depend on r, the full deformation of the concrete can be represented in the form of

$$\varepsilon(t) = \sigma\eta(r)\{0.6558\,[1-0.5(e^{-0.005t} + e^{-0.06t})] + 0.4986\}10^{-4}\,, \qquad (3.2.7)$$

where $\eta(r)=1$ at $r < r_0$–9cm, $\eta(r)=2{,}322$ at $r = r_0$–4.5cm.

Note, that the samples with diameter 5.55 cm, drilled out of the cylindrical massive with radius r_0 correspond to the outer layers so, that the centres of gravity of these samples are at the distance of 4.5 cm from the surface, and the samples drilled out of the inner layers correspond to the inner layers.

It is natural for $\eta(r)$ to admit the following step approximation.

$$\eta(r) = \begin{cases} 1.0, & r \le r_0 - 9\ cm \\ 2.322, & r > r_0 - 9\ cm \end{cases} \qquad (3.2.8).$$

The results of the calculation according to (3.2.6), are shown in Tab. 3.2.1.

In this table σ_{max} / P correspond to the column axis points, where according to the calculation the stresses are much more, σ_{neu} / P correspond to the stresses without inhomogeneity, and $K_{red} = \sigma_{max} / \sigma_{neu}$.

Tab. 3.2.1:

The calculation influence of inhomogeneity of the concrete on the calculation characteristics of the compressed columns

r_0 (cm)	$\sigma_{neu} 10^4 / P$ (1/cm^2)	Approximation (3.2.6)		Calculation by limit state		
		$\sigma_{neu} 10^4 / P$ (1/cm^2)	k_{red}	N_{carr} with inhomogeneity	N_{carr} without inhomogeneity	k_{weak}
15	14.147	27.114	1.917	47.62	62.55	0.761
20	9.958	13.199	1.656	89.16	111.20	0.802
25	5.093	7.672	1.506	144.60	173.35	0.834
30	3.537	4.984	1.409	213.94	250.20	0.855
40	1.989	2.575	1.294	394.32	444.80	0.886
50	1.273	1.565	1.229	630.30	695.00	0.907
60	0.884	1.050	1.188	921.88	1000.80	0.921

Note, that the results of the columns carrying capacity calculation taking into account the surface layer weakening, according to the data, obtained for the concrete on the lipoic pumice in 18 years after preparation $R_O^- = 19.3\text{МПа}$, $R_к^- = 28.5MPa$ (see fig. 2.1.1) are represented in Tab. 3.2.1 as well together with the relation k_{weak} of the limit values N_{weak} taking or without into account inhomogeneity.

The comparison of the data in Tab. 3.2.1 shows, that with increasing the dimension of the cross-section of the compressed concrete columns, the decrease of the calculation carrying capacity, determined by the weakening coefficient K_{weak} diminishes.

Conclusion

- Projection of reinforced concrete beams, exploited in the conditions direct atmosphere actions, is appropriate to realize under relatively small number of fitting, which corresponds to relatively small values x (see fig. 2.2.1);
- Inhomogeneity of the concrete mechanical characteristics non-protected from atmosphere actions can bring to an essential redistribution of the stress along the section of the concrete columns. Yet, when calculating the strength by the limit conditions [4], the influence of homogeneity turns out to be smaller, but not less essential. With this, with the increase of the column section the carrying capacity decrease diminishes (see Tab. 3.2.1);
- Undertaking the necessary measures (i.e. reliable hydroisolation), directed to prevention of appearance and development in time of the concrete mechanical inhomogeneity along the cross-section, can essentially promote the increase of the reliability level and building constructions longevity.

Literature

[1] Kemi Torao, Hiraga Tomoaki, Kurabayashi Kiyoshi, Shinozaki Tooru, Aramaki Tetsuo. *Strength distribution of massive concrete* //Rev. 33rd Gen. Meet. Cem. Assoc. Jap. Techn. Sess. Tokyo. 1979. Synos. Tokyo. 1979. p.241-243

[2] Karapetyan K.S., Karapetyan K.A. *Investigation of strength inhomogeneity, deformation module and creep of the concrete element* //Izv. Acad. S. Arm SSR. Mechanics. 183. V. 36, N2. p.37-53

[3] Simonyan A.M, Karapetyan K.A. *To the calculation of concrete and reinforced concrete constructions taking into account of the concrete inhomogeneity* //Irv. NAS Armenia. Mechanics. 1996. V. 49 N2, p.26-34

[4] Sakhnovsky K.V. *Reinforced concrete constructions*. M.: Gosstroiizdat, 1950, p. 839

[5] Arutyunyan N.Kh. *Some questions of creep theory*. M.-L: GIZ of Technical-theoretical literature, 1952, p.323

[6] Mikhlin S.G. *Integral equations and their applications to some problems of mechanics, mathematical physics and technics*. M.-L.: OGIZ. Gostekhizdat, 1949. p.380

Authors:

Prof. Koryun A. Karapetyan
Institute of Mechanics, NAS RA
24b Baghramyan Ave.,Yerevan, 0019
E-mail:koryan@mechins.sci.am

Engineer Ruben A. Avetisyan
National Polytechnic Institute of RA
105 Teryan St., Yerevan, 0009

Prof. Arbat S. Avanesyan
Artsakh Scientific Centre, NKR
10 Tigran Mets St., Stepanakert

Kamilov, Sh.; Kamilov, Kh.; Tulaganov, A.; Nazarova, D.

Einfluss der Zusätze auf die Eigenschaften der Baumörteln für die Restaurierung der historischen Denkmäler

Einleitung

Bei der Untersuchung der Baustoffe von alten Bauwerken sind die Baumörtel besonders interessant. Die überwiegende Mehrheit der alten Baumörtel enthält einen aktiven Füllstoff, der das Mörtelgerippe bildet und gleichzeitig mit einer oder einigen Binderkomponenten reagiert. Die inaktiven inerten Füllstoffe sind in solchen Baumörteln selten enthalten. Die Tatsachen besagen, dass viele historische Denkmäler, die unter Anwendung der Gipsbindemittel gebaut wurden, relativ gut erhalten sind, obwohl sie schon seit uralten Zeiten existieren [1,2]. Das zeugt davon, dass ein feuchtigkeitsbeständiges Gipsbindemittel beim Bau von solchen Denkmälern verwendet wurde. Dadurch bleibt der Zustand dieser Bauten sogar von der Außenseite befriedigend.

Bei der Restauration der Baudenkmäler in verschiedenen Zeiten wurden die verschiedenen Mörtel verwendet, die der Anfangsgestalt der Baudenkmäler nicht entsprechen, d.h. diese Restaurationsarbeiten wurden oft ohne Rücksicht auf die Ideen von alten Meistern ausgeführt. Um die beschädigten Bauobjekte erfolgreich zu restaurieren, ist es notwendig, danach zu streben, um die Eigenschaften der Restaurationsmörtel den alten Baustoffen entsprechen. Bei der Schaffung von Restaurationsmörtel ist ihre Entsprechung den historischen Baustoffen (neben den Eigenschaften, die in den Baunormen festgelegt sind), sehr wichtig.

Rohstoffe und Untersuchungsmethodik

Während den Untersuchungen verwendete man das Gipsbindemittel, das durch Gipssteinbrennen nach alter Technologie hergestellt wurde [3,4]. Der Gipsstein ist das Kalziumsulfat-Doppelhydrat $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ mit dem geringen Gehalt an Mikrolin $K[AlSi_3O_8]$.

Um die historischen Zusammensetzungen der Baumörtel neu zu schaffen wurden bei den Untersuchungen der Kalk, Löß sowie der gemahlene Ziegelbruch und die Reisschalenasche als Mineralzusätze verwendet. Die chemische Kalkzusammensetzung: SiO_2 – 4,84, Al_2O_3-1,13, Fe_2O_3 - 0,56, CaO – 87,08, MgO – 1,13, SO_3 – 0,04, Glühverlust- 5,52. Der Gehalt an aktiver Gruppe CaO+MgO - 91,92%. Die Löschungstemperatur beträgt 63^0C bei der Löschungszeit von 5min. Der Lößlehm besteht hauptsächlich aus dem Quarz SiO_2 und Kaolinit $Al_2SiO_2O_5(OH)_4$.

Als organische Zusätze wurden die Kuhmilch, das Eiweiß und das Kirschharz verwendet.

Ergebnisauswertung

Die Analyse von Quellenschriften zeigt, dass die organischen Zusätze, wie Kamelmilch (sogen. Sjusme) [2,4-9], Tischlerleim [10], Pflanze „Scheresch“ [2,4-9], Reisschleim [11], Eiweiß [12], Dextrin, wein Zitronensäure u.a. zu den Baumörteln im Altertum zugegeben wurden, um die bautechnischen Eigenschaften dieser Mörtel zu verbessern. Um die Wasserbeständigkeit der Mörtel zu erhöhen, d.h. um die Wasserlöslichkeit des Kalziumsulfats zu verringern und die Bedingungen für die Bildung der unlöslichen Verbindungen, die das Kalziumsulfat-Doppelhydrat schützen, zu schaffen, wurden die Mineralfüllstoffe mit den Puzzolaneigenschaften neben dem Gipsbindemittel zugegeben [14-17].

Obwohl die Gipsbindemittel beim Bau von historischen Bauwerken eingesetzt wurden, dienen diese Bauwerke der Menschheit schon im Laufe von vielen Jahrhunderten. In den Innenräumen, wo es hauptsächlich immer trocken ist, kann das Gipsbindemittel im Laufe von Jahrhunderten dienen. Der Zustand jener Gebäudeteile, die durch Umwelteinflüsse dauernd beeinträchtigt sind, ist befriedigend. Das zeugt davon, dass die Gipsbindemittel von erhöhter Wasserbeständigkeit beim Bau von diesen Bauwerken, in erster Linie bei der Errichtung der Außenteile, verwendet wurden.

Das Wasser-Gips-Verhältnis des Gipsteiges, der bei unseren Untersuchungen verwendet wurde, betrug 0,6. Während der Untersuchungen ist es festgestellt, dass die Zugabe von Milch zum Gipsteig zur Verzögerung der Erhärtungszeit führt. Dabei erhöht sich die Erhärtungszeit des Gipsteiges direkt proportional zur Erhöhung des Milchgehalts in Prozenten zur Gipsmasse. Es ist festgestellt, dass die Zugabe von Milch in der Menge von 1,5% zur gebrannten Gipsbindermasse den Erhärtungsbeginn um das 2fache und das Erhärtungsende um das 2,5fache im Vergleich zu Kontrollproben verzögert. Unserer Meinung nach ist die Milchanwendung im Altertum darauf zurückzuführen, dass das Milchfett die Körner des Kalziumsulfat-Doppelhydrats umhüllt und dadurch am Eindringen zu den Körnern des Kalziumsulfat-Doppelhydrats hindert. Bei der Kristallisation einer neuer Phase bilden sich die Schutzfilme aus den Oberflächenaktivstoffen an den Körnern des Kalziumsulfats. Diese Schutzfilme verzögern den Hydratationsprozess und erschweren das Wassereindringen zu den Körnern des Bindemittels.

Es sei betont, dass das Kalziumsulfat-Doppelhydrat, das im gebrannten Gipsbindemittel enthalten ist (8,49%), das Kristallisationszentrum bildet und die Erhärtungszeit des Bindemittels verkürzt.

Während der Untersuchungen ist es festgestellt, dass die Zugabe von Kirschharz (bis 1%) und Eiweiß (bis 1,5) auf die Erhärtungszeit des Gipsteiges nur unbedeutend einwirkt, d.h. die Erhärtungszeit verzögert sich im Vergleich zu Kontrollproben nur um 3-4min.

Neben der Bestimmung der Erhärtungszeit wurde auch die plastische Festigkeit der Gipsbindemittel untersucht. Bei den Untersuchungen ist es festgestellt, dass die Milchzugabe zur Verzögerung der Erhärtungszeit des Bindemittels führt und auf seine plastische Festigkeit bedeutend einwirkt (Abb.1). Im Vergleich zu anderen Binderzusammensetzungen wird der kolloide Zustand im Laufe von längerer Zeit beobachtet. Einige organische Stoffe, wie seifenartige Oberflächenaktivstoffe, Dextrin, Kasein u.a. zeigen die oberflächenaktiven Eigenschaften und werden an den Körnern des Bindemittels hauptsächlich infolge der van der Waalsschen Adhäsionskräfte adsorbiert [18].

Die Untersuchungen der Kinetik der Strukturbildung bei der Kalkzugabe zeigen, dass die Kalkzugabe zur rapiden Verkürzung der Zeit der Existenz der Koagulationsstruktur führt und die Erhärtungszeit im Vergleich zu Bindemitteln ohne Zusatz verkürzt. Die Kalkeinwirkung auf die Gipseigenschaften ist darauf zurückzuführen, dass das Kalziumoxid schneller als Gips mit dem Wasser reagiert. Dabei vergrößert sich die spezifische Wasseroberfläche, was zur Erhöhung der Teigviskosität beträgt.

Diese Erscheinung führt auch zur Erhöhung der Strukturfestigkeit der Masse.

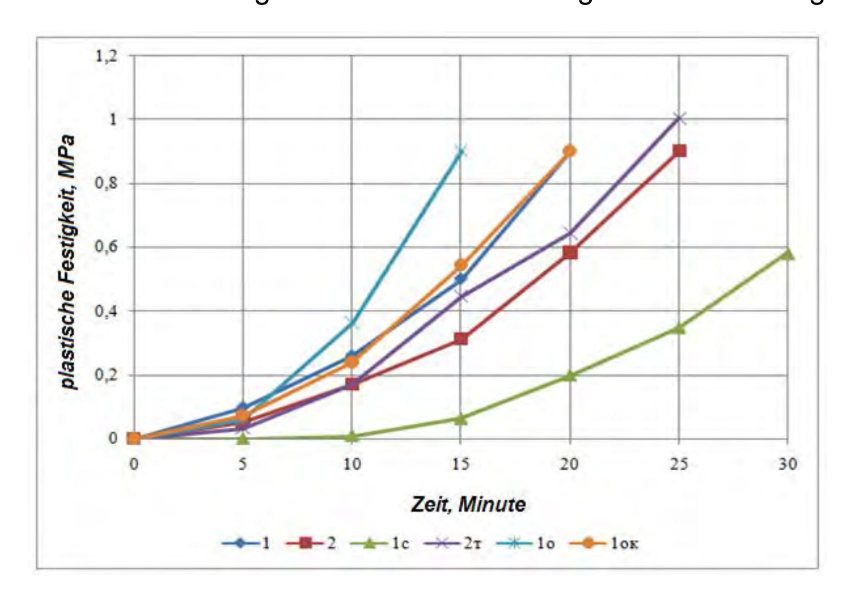


Abb.1 Die Veränderung der plastischen Festigkeit eines Gipsbindemittels mit verschiedenen Zusätzen

Neben den Untersuchungen der Strukturbildung am Anfang der Erhärtung der Baumörtel mit organischen Zusätzen wurden auch die Festigkeitseigenschaften dieser Mörtel bestimmt. Bei den Untersuchungen wurde die intensive Festigkeitssteigerung aller Mehrstoffmörtel im Laufe von ersten sieben Tagen der Erhärtung beobachtet. Während dieser Zeit erreichte die Festigkeit des Kontrollprüfkörpers 12MPa. Im Vergleich zum Kontrollmörtel war die Festigkeit der Mörtelmischung, die das Kirschharz (1%) als Zusatz enthielt, niedriger. In der Folgezeit verringerte sich die Festigkeit dieser Mörtelmischung etwas. Die Festigkeit anderer Mörtelmischungen nach 7 Tagen betrug von 10 bis 18% im Vergleich zum Kontrollmörtel.

Um die Eigenschaften der Baumörtel zu verbessern, wurden auch die Mineralzusätze, wie Kalk, Pflanzenasche und gemahlener Ziegelbruch zugegeben.

Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass die Zugabe von pulverförmigem Löschkalk zum Gipsbindemittel auf die Erhärtungszeit des Gipsbindemittels positiv einwirkt, d.h. diese Zugabe verzögert die Erhärtungszeit. Je mehr das Bindemittel den pulverförmigen Löschkalk enthält, desto länger die Erhärtungszeit des Bindemittels ist.

Es ist bekannt [1,2], dass unsere Vorfahren bei der Mörtelherstellung die Asche von solchen Pflanzen, wie Kameldorn, Schilf und andere Pflanzen, die beim Verbrennen die große Aschenmenge bilden, zu Baumörteln zugaben. Es ist bekannt, dass diese Aschen das aktive amorphe Siliziumoxid SiO_2 enthalten. Bei den Untersuchungen ist es festgestellt, dass die Zugabe von Reisschalenasche zum Gips keine positiven

Ergebnisse zeitigt. Je nach der Vergrößerung der Aschenmenge, die zum Bindemittel zugegeben wird, fällt die Festigkeit des Bindemittels ab.

Die Untersuchungen der Einwirkung der gemahlenen Ziegelbruchs auf die Festigkeit des Gipsmörtels zeugen davon, dass der gemahlene Ziegelbruch auf die Gipsmörtelfestigkeit verschiedenartig einwirken kann. Bei den Untersuchungen wurde der gemahlene Ziegelbruch zum Gipsbindemittel in der Höhe von 30, 45 und 60% zum Bindermasse zugegeben. Während der Untersuchungen ist es festgestellt, dass die Festigkeit des Baumörtels bei der Zugabe von gemahlenem Ziegelbruch in der Menge von 30% nach 30 Tagen 21MPa beträgt. Bei der weiteren Erhärtung bleibt dieser Festigkeitswert relativ stabil. Bei der Zugabe von gemahlenem Ziegelbruch in der Höhe von 60% beträgt die Druckfestigkeit des Baumörtels nach 24h 8,0MPa. Dieser Festigkeitswert bleibt im Laufe von 60 Tagen stabil. Nach 180 Tagen erreicht die Festigkeit dieses Mörtels 20MPa.

Der Baumörtel kann infolge des Kapillardurchsickerns durch die Wandstoffe sowie infolge der Einwirkung der Umweltfeuchtigkeit, Niederschläge u.a. feucht werden. Die Gipsbindemittel sind Luftbinder, deshalb fehlt die Einheitsmethodik der Bestimmung der Wasserbeständigkeit dieser Bindemittel bis heute. Während unserer Untersuchungen wurden die Gipsmörtel unter schlechtesten Bedingungen versucht: Nach der Erhärtung der Prüfkörper unter Laborbedingungen im Laufe von 30 Tagen wurden die Prüfkörper ins Wasser eingetaucht. Die Verweilzeit der Prüfkörper im Wasser betrug 24h.

Der Wasserbeständigkeit wurde durch Verhältnis der Druckfestigkeit der wassergesättigten Prüfkörper zur Druckfestigkeit der trockenen Prüfkörper bestimmt. Zur Vergleichszwecken wurden gleichzeitig die Prüfkörper aus Gips Г4, der nach der modernen Technologie hergestellt wurde, angefertigt. Bei der Bestimmung der Wasserbeständigkeit (Abb.2) ist es festgestellt, dass der Wasserbeständigkeitswert der Prüfkörper aus reinem Gips und aus Gips Г4, der im Ofen des alten Modells gebrannt wurde, 0,26 und 0,48 entsprechend beträgt. Es ist festgestellt, dass der Wasserbeständigkeitswert des Prüfkörpers, der den Lehm als Zusatz enthält, 0,01 beträgt. Solcher niedrige Wasserbeständigkeitswert ist mit dem Vorhandensein vom Lehmzusatz in seiner Zusammensetzung sowie mit der Auslösung des Doppelhydrats in den Zonen der Kristallverwachsungen verbunden. Es ist bekannt, dass der Lehm nicht wasserbeständig ist. Das ist darauf zurückzuführen, dass die Wassermoleküle (Dipole) bei der Anfeuchtung des trockenen Lehms zwischen den schuppigen Teilchender der Lehmstoffe eingezogen und an ihrer Oberfläche adsorbiert werden. Dabei bilden sich die dünnen Wasserschichten, was zum Lehmquellen führt. Da diese Wasserschichten als Schmiermittel dienen und das Gleiten erleichten, kann man solche Lehmrohstoffe nochmals verwenden.

Die Zugabe von Kirschharz zum Gipsbindemittel führt zur Verringerung des Wasserbeständigkeitswertes, während sich die Wasserbeständigkeit der Prüfkörper mit anderen Zusätzen erhöht.

Bei den Untersuchungen ist es festgestellt, dass die Zugabe von Zusätzen zur Erhöhung der Wasserbeständigkeit des Restaurationsmörtels um das 1,4fache im Vergleich zum Kontrollmörtel führt. Das Mörtelgemisch „Gips + pulverförmiger Löschkalk + Asche“ hat den höchsten Wasserbeständigkeitswert 0,7.

Eine der Haupteigenschaften der Baumörtel ist ihre Adhäsionsfähigkeit. Aus Mangel an Proben des alten Ziegels wurde die Adhäsion der zu untersuchenden

Restaurationsmörtel durch ihre Adhäsion mit der Gipsoberfläche bestimmt. Diese Untersuchungen wurden unter Berücksichtigung einer Tatsache, dass die Mörtel auch bei den Putzarbeiten verwendet werden können.

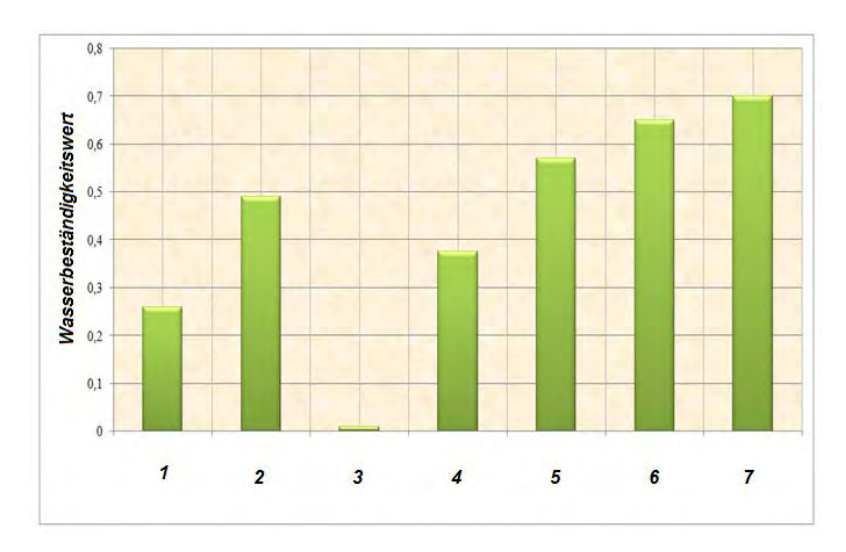


Abb.2: Die Einwirkung der Zusätze auf den Wasserbeständigkeitswert eines Gipsbindemittels:
1 – Gips Г4; 2 – ohne Zusätzen; 3 – +30% Lehmstoffe; 4 - +1,5% Kirschharz; 5 – +20% Kuhmilch; 6 - +35% gemahlener Ziegelbruch; 7 - +5% Asche+10%$Ca(OH)_2$

Die Adhäsionsfähigkeit der Baumörtel wurde auf folgende Weise bestimmt. Zuerst wurden die Platten aus der Gipssandmischung angefertigt. Nach der Erhärtung der Platten im Laufe von zwei Wochen wurde der Putz aus den zu untersuchenden mörteln auf die Oberfläche aufgetragen. Die Adhäsionsfähigkeit wurde nach der Erhärtung im Laufe von 28 Tagen mittels der Abreißmaschine DYNA proseq Haftprüfer Pull-off Tester von der Firma „Form + Test + Testsysteme“ bestimmt.

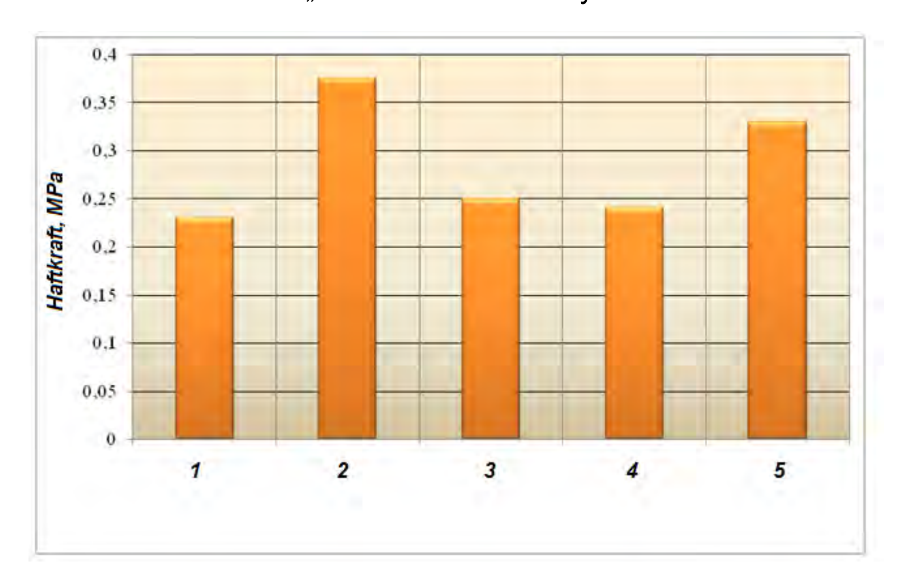


Abb.3: Die Haftkraft der Mörtel je nach ihrer Zusammensetzung:

1– ohne Zusätzen; 2 –+1,5% Kirschharz; 3 – +20% Kuhmilch; 4 - +35% gemahlener Ziegelbruch; 5 - +5% Asche+10%$Ca(OH)_2$

Bei der Durchführung der Versuche wurde der Gerätezylinder mittels Epoxidharz an die zu untersuchende Oberfläche angeklebt. Nach einem Tag wurde die Haftkraft bestimmt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der Abbildung 3 dargestellt.

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass die Haftkraft zwischen dem Reingipsmörtel und dem Untergrund 0,23MPa beträgt. Im Vergleich zum Kontrollmörtel (d.h. zum Reingipsmörtel) ist die Haftkraft anderer Mörtelmischungen höher. Es ist festgestellt, dass die Mörtelmischung, die das Kirschharz als Zusatz enthält, die höchste Haftkraft im Vergleich zu allen untersuchten Mörtelmischungen hat. Im Vergleich zum Kontrollmörtel ist ihre Haftkraft um das 1,66fache höher.

Zusammenfassung

Um die Eigenschaften des gebrannten Bindemittels zu untersuchen und die historischen Mörtelzusammensetzungen neu zu schaffen, wurden solche Mineralzusätze, wie Kalk, Naturlehm, gemahlener Ziegelbruch, Reisschalenasche, Kameldornasche verwendet. Zugegeben wurden auch die organischen Zusätze (Eiweiß, Kuhmilch und Kirschharz). Es ist festgestellt, dass die Zugabe von Naturlehm zum Gipsbindemittel auf seine plastischen Eigenschaften und Erhärtungszeit positiv einwirkt. Aber mit der Erhöhung des Lehmgehalts im Mörtel verringert sich die Druckfestigkeit des Gipsbindemittels.

Es ist festgestellt, dass die Zugabe von gemahlenem Ziegelbruchs zum Gipsmörtel in der Höhe von 30-45% optimal ist. Dabei erhöht sich die Festigkeit nach 180 Tagen um 61% im Vergleich zum Kontrollmörtel. Es ist festgestellt, dass die Festigkeit des Baumörtels bei der Zugabe von Pflanzenasche in der Menge von 5% der Festigkeit des Kontrollmörtels gleich ist.

Bei den Untersuchungen der Einwirkung der organischen Zusätze auf die Gipsmörtelfestigkeit ist es festgestellt, dass die organischen Zusätze auf die Mörtelfestigkeit positiv einwirken. Bei der Zugabe von Milch in der Menge von10% zur Gipsmasse erhöht sich die Gipsmörtelfestigkeit im Vergleich zum Kontrollmörtel nur um 3,6%. Es ist festgestellt, dass die Zugabe von Eiweiß und Kirschharz zum Gipsmörtel zur Erhöhung der Festigkeit um 25 und 9% entsprechend führt. Die Zugabe von Milch und Eiweiß als organischer Zusätze führt zur Verzögerung des Erhärtungsbeginns und Erhärtungsendes. Im Vergleich zum Kontrollmörtel verzögert sich die Zeit bis Erhärtungsbeginn um das 6fache und 3fache und bis Erhärtungsende um das 7fache und 3fache entsprechend.

Literatur

[1] Гражданкина Н.С. *Древние строительные материалы Узбекистана*. В кн. Строительные материалы Узбекистана. Сборник. Издательство АН УзССР. Ташкент, 1951. с. 5 -37.

[2] Гражданкина Н.С. *Древние строительные материалы Туркмении*. Труды ЮТАКЭ. Том VIII. Издательство Академии наук Туркменской ССР. Ашхабад—1958. с. 11-217.

[3] Бачинский Н. М. *Об использовании местных строительных материалов в Туркмении.* Вестник АН СССР. 1952. № 8.

[4] Sh. Kamilov, A. Tulaganow, Kh. Kamilov, S. Laue, H.-B. Fischer. *Gipshaltige Baumörtel der historischen Denkmäler Zentralasiens.*1.WEIMARER GIPSTAGUNG Weimar Gypsum Conference 30-31. März 2011. Weimar. pp.

331-342.

[5] Значко-Яворский И.Л. *Очерки истории вяжущих веществ от древнейших времен до середины XIX века.* Институт истории и естествознания и техники АН СССР. Изд-во АН СССР. Москва-Ленинград. 1963. 499 с.

[6] Хакимов А.Я. *Гипсовые вяжущие материалы*. В кн. Строительные материалы Узбекистана. Сборник. Издательство АН УзССР. Ташкент, 1951. с. 125 - 160.

[7] Булатов С. *Ўзбек халқ амалий безак санъати*. (Ўқув-методик қолл.) /(Таҳрир ҳайати: М. Усмонов ва бошқ.; Расм. М. Турсунов ва Т. Махмудов ишлаган). Т.; Меҳнат, 1991. 384 б.: расм.

[8] Bulatov S., Mukhtorov A. *Ganchkorlik san'ati.* Oliy oquv yurtlari uchun darslik /S.Bulatov, A. Muxtorov. –T.: Musiqa, 2006. 124 b.

[9] Гражданкина Н.С. *Архитектурно-строительные материалы Средней Азии*. Ташкент, «Узбекистан». 1989. 208 с.

[10] Бродерсон Г.Г. *Справочник кустарья*. Производственная техно-химическая рецептура. Составитель Г.Г. Бродерсон. 3-е издание. Москва. 1931 г.

[11] www.popmech.ru/article/7171/*Рисовая кладка*:Старинный рецепт

[12] http://spacegrouphotels.com/2008/10/page/8/

[13] Mallon, Th.: Die *Verzögerungswirkung von Gipsverzögerern verschiedener chemischer Zusammensetzung in Abhängigkeit vom pH-Wert des Gipses*, Zement-Kalk-Gips, 41, 1988, S. 309-311.

[14] *Гипсовые материалы и изделия (производство и применение).* Справочник. Под общей ред. А.В. Ферронской. -М.: Издательство АСВ, 488 с.

[15] *Справочник по производству гипса и гипсовых изделий* /под ред. К.А. Зубарева. Монография. М.; Госстройиздат, 1963. 464 с.

[16] Волженский А. В., Ферронская А. В. *Гипсовые вяжущие и изделия.* М., Стройиздат, 1974.

[17] Ферронская А.В. *Теория и практика применения в строительстве гипсоцементно-пуццолановых вяжущих веществ*. Дис. … д-ра техн. Наук. –М., 1973. -311 с.

[18] Розенберг Т.И., Ратинов В.Б. *Классификация добавок к гипсу по механизму их действия.* ВНИИЖЕЛЕЗОБЕТОН. Сборник трудов, вып. 1. Москва. 1957. с.36-48.

Autoren

Master Shukrullo Kamilov,
Dr.-Ing. Khabibilla Kamilov
Dr.-Ing. habil, Prof. Abdukabil Tulaganow
Master Dinara Nazarova

Taschkenter Hochschule für Architektur und Bauwesen
Nawoi Str.13. Taschkent. Usbekistan
schukurullo-kamilov@web.de
shukurullo.83@mail.ru

Gypser, A., Ulrich, M., Osburg, A.

Systembauelemente aus Polymerbeton

1. Einleitung

Polymerbetone sind Verbundwerkstoffe, bei denen Reaktionsharze als alleinige Bindemittel für die Füllstoffe zur Anwendung kommen. Die Verwendungsmöglichkeiten von Polymerbeton im Bauwesen sind vielseitig. Der Werkstoff wird dabei vorwiegend als Betonersatzsystem zur Sanierung von zementgebundenem Beton genutzt, zur Herstellung von Fertigteilen wie beispielsweise Rinnen und Kanalrohre eingesetzt oder als Industriefußboden verwendet. Der Werkstoff zeichnet sich dabei besonders durch eine hohe chemische Beständigkeit, hohe mechanische Festigkeit, sehr gute Haftungseigenschaften zu anderen Materialien und schnelle, auf die Bedingungen einstellbare Aushärtungseigenschaften aus. Als reaktive Polymerbindemittel werden überwiegend Polyester- und Epoxidharze aber auch Polyurethane und Acrylate verwendet [1, 2].
Die Nutzung von Polymerbeton zur Herstellung von Bausteinen für die Verwendung im Hochbau ist ein neues Anwendungsfeld. Ziel der Forschung ist die Entwicklung einer Technologie zur Herstellung leicht handhabbarer Systembauelemente für die schnelle und reversible Gebäudeerrichtung. Dabei sollen speziell vor Ort leicht verfügbare Füllstoffe Verwendung finden. Der Fokus lag hierbei auf der Nutzung von Wüstensanden, die bisher aufgrund ihrer spezifischen Eigenschaften als nicht verwertbar für die meisten Bauanwendungen gelten [3].
Im vorliegenden Beitrag wird zunächst das Bausystem kurz erläutert und im Anschluss auf einige wesentliche durchgeführte Untersuchungen näher eingegangen. Dabei spielen vor allem die mechanischen Eigenschaften und die Dauerhaftigkeit des Verbundwerkstoffes eine entscheidende Rolle. Weiterhin werden Ergebnisse aus Bauteilversuchen vorgestellt. Im Rahmen eines Forschungsprojektes wurden verschiedenste Füllstoff- und Bindemittelkombinationen untersucht. Als Füllstoffe dienten dabei zum Großteil Wüstensande. Die nachfolgenden Untersuchungen und Ergebnisse beziehen sich auf eine, für die Systembauelemente optimierte, Rezeptur mit mineralischem Füllstoff aus industriell hergestellter Gesteinskörnung, welche als Referenz diente.

2. Modulares Aufbausystem (MAS)

Das Modulare Aufbausystem (MAS) ist eine innovative Entwicklung des Forschungspartners Polycare Research Technologie GmbH. Dabei handelt es sich um eine Technologie zur Herstellung leicht handhabbarer Systembauelemente aus Polymerbeton. Diese können für eine schnelle und reversible Gebäudeerrichtung, beispielsweise für die Errichtung von Notunterkünften in Krisengebieten, eingesetzt werden. Die Bauelemente bestehen zu rund 90 % aus Füllstoffen und zu 10 % aus einem organischen Bindemittel. Als Füllstoffe werden lokal verfügbare Materialien, wie beispielsweise Wüstensand, verwendet. Die Bauteile zur Errichtung der Gebäude können somit vor Ort hergestellt werden. In Abbildung 1 sind verschiedene MAS-Wandelemente dargestellt. Die Wandelemente sind im Grundriß in ein Rastermaß von 100 × 100 mm untergliedert und besitzen eine Höhe von 300 mm. Am oberen Abschluss der Bauteile befindet sich ein Kopfansatz zur formschlüssigen Verbindung mit der nachfolgenden Schicht der Bauelemente. Das Grundelement der Wandbausteine besitzt die Abmessungen 400 mm × 200 mm × 300 mm (B × T × H). Diese Elemente besitzen einen Mittelsteg, wodurch ein Zweikammersystem entsteht. Die

Kammern können je nach Aufgabenstellung mit unterschiedlichen Füllmaterialien bzw. Dämmstoffen verfüllt werden oder leer bleiben. Neben den Wandelementen besteht das System noch aus weiteren Bauteilen wie beispielsweise Grundleisten, Ringankerleisten oder Fensterbankelementen aus Polymerbeton. Abbildung 2 zeigt ein Mustergebäude aus MAS-Elementen, welches auf dem Gelände der Firma Polycare errichtet wurde.

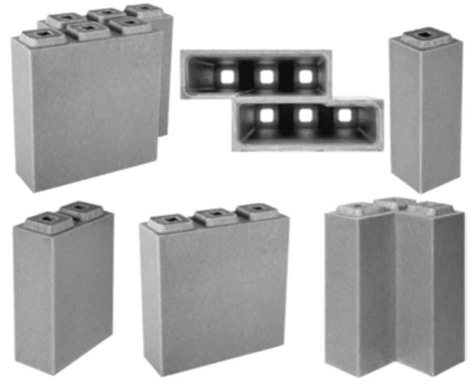



Abb.1: MAS-Wandelemente



Abb.2: Mustergebäude aus MAS-Elementen

3. Festigkeiten bei unterschiedlichen Temperaturen

Die Bestimmung der Druck- und Biegezugfestigkeit erfolgte gemäß DIN EN 196-1 [4] an Prismen mit den Abmessungen 40 mm × 40 mm × 160 mm. Um den Einfluss der Temperatur auf die Festigkeiten des Polymerbetons zu erfassen, wurden die Versuche bei unterschiedlichen Temperaturen im Bereich von -40 °C bis 90 °C durchgeführt. Die angegebenen Mittelwerte der Druckfestigkeit wurden aus den Festigkeiten von 5 Probekörpern ermittelt, die Mittelwerte der Biegezugfestigkeit errechneten sich aus den Festigkeiten von 3 Probekörpern. Die Zugfestigkeiten wurden an speziell geformten Probekörpern durchgeführt. Diese Probekörper besitzen die Abmessung 40 mm × 40 mm × 160 mm, wobei im mittleren Bereich der Querschnitt auf eine Länge von 60 mm auf 20 mm × 40 mm verringert ist. Zum Einbringen der Zugbeanspruchung wurden an den Stirnseiten der Probekörper Laschen mit einem Klebstoff auf Epoxidharzbasis angebracht. Die Lasteintragung erfolgte über auf beiden Seiten angeordnete Kreuzgelenke momentenfrei mit einer Steigerungsrate von 0,05 N/(mm² × s). Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 3 wiedergegeben.





Abb. 3: Zugversuch - Versuchsaufbau

Die Ermittlung der Zugfestigkeit erfolgte im Temperaturbereich von -40 °C bis 60 °C. Die Mittelwerte errechneten sich jeweils aus den Festigkeiten von 5 Probekörpern. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 4 und 5 dargestellt.

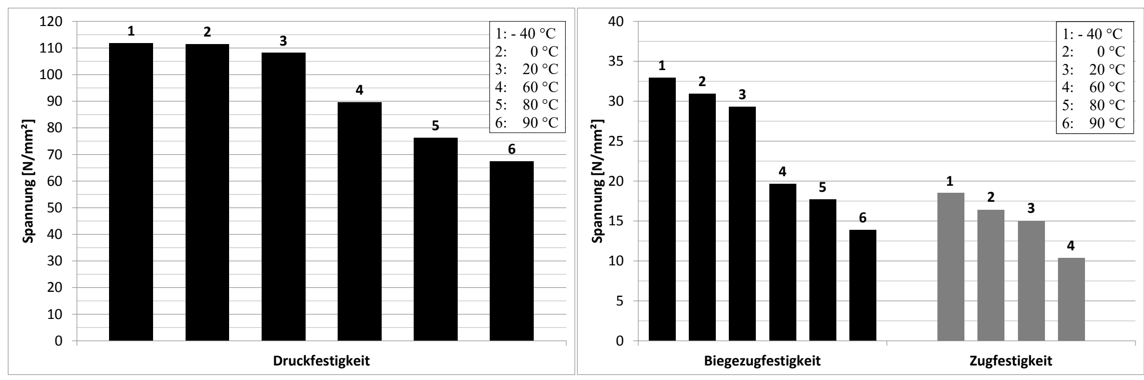


Abb.4: Druckfestigkeit

Abb.5: Biegezug- und Zugfestigkeit

Aus den Diagrammen wird ersichtlich, dass die Festigkeiten mit steigender Temperatur abnehmen. Bei 60 °C sinken die Druckfestigkeiten um 17 % und die Biegezugfestigkeiten um 33 % bezogen auf die Eigenschaften bei 20 °C. Eine weitere Temperatursteigerung reduziert die Druckfestigkeit um 30 % bei 80 °C und um 38 % bei 90 °C. Die Biegezugfestigkeit reduziert sich bei 80 °C um 40 % und bei 90 °C um 53 % im Vergleich zu den Untersuchungen bei Raumtemperatur. Ein Absenken der Temperatur auf 0 °C und -40 °C bewirkt einen minimalen Anstieg der Druck- und Biegezugfestigkeit. Bezogen auf die Raumtemperatur verringert sich die Zugfestigkeit bei 60 °C um rund 30 %. Die Temperaturabsenkung auf 0 °C führt zu einem Festigkeitszuwachs von 10 % und bei -40 °C erhöht sich die Zugfestigkeit um rund 23 % im Vergleich zu den Zugfestigkeiten bei Raumtemperatur.

4. Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit

4.1 Klimawechsellagerung

Für die Erfassung des Einflusses der künstlichen Alterung des Polymerbetons durch Klimawechsellagerung wurden die Veränderungen von Druck- und Biegezugfestigkeiten sowie die Längenänderung als Kenngrößen herangezogen. Die dafür verwendete Klimakammer und die Probenanordnung sind in den Abbildungen 6 und 7 dargestellt.



Abb.6: Klimakammer

Abb.7: Probenanordnung, Kombinationsklima

Die Bestimmung der Festigkeitsveränderung wurde an prismatischen Probekörpern mit den Abmessungen 40 mm × 40 mm × 160 mm durchgeführt. Die Bestimmung der Druck- und Biegezugfestigkeiten erfolgte nach DIN EN 196-1 [4]. Die Untersuchung des Längenänderungsverhaltens infolge Klimawechselbeanspruchung erfolgte an Flachprismen mit den Abmessungen 10 mm × 40 mm × 160 mm.
Für die Beanspruchung des Polymerbetons wurden zwei unterschiedliche Prüfabläufe mit zyklisch wechselnder Temperatur, Feuchte, Strahlungseinwirkung und Beregnung entwickelt. Die beiden Prüfregimes sind in den Abbildungen 8 und 9 dargestellt.

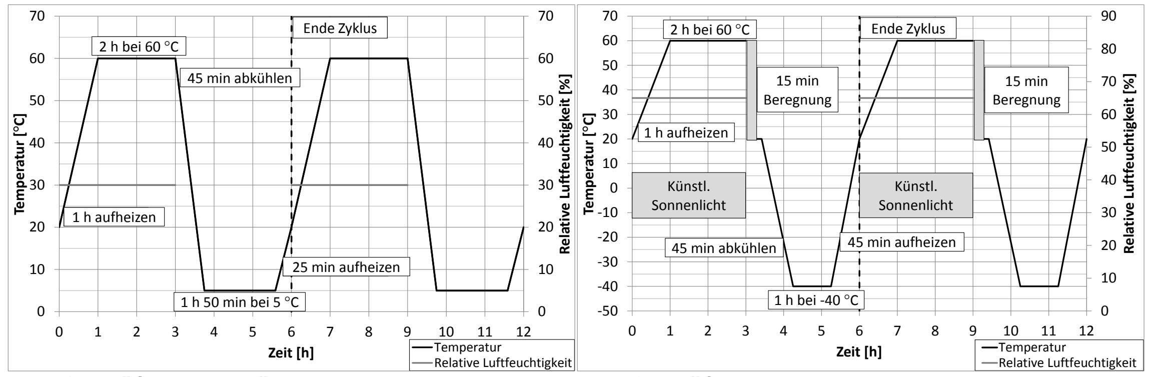


Abb.8: Prüfregime Wüstenklima

Abb.9: Prüfregime Kombinationsklima

Bei dem Prüfregime „Wüstenklima“ werden die Proben durch Temperaturwechsel im Bereich von 5 °C bis 60 °C bei 30 % relativer Luftfeuchte beansprucht. Während der gesamten Zeit werden die Probekörper zusätzlich durch künstliches Sonnenlicht gealtert. Ein Zyklus dauert 6 Stunden. Die Gesamtdauer des Prüfregimes „Wüstenklima“ beträgt 1000 Stunden. Das Prüfregime „Kombinationsklima“ ist eine Kombination aus gemäßigtem Klima und sibirischem Klima. Die Proben werden Temperaturwechseln im Bereich von -40 °C bis 60 °C bei 65 % relativer Luftfeuchte ausgesetzt. Zusätzlich werden die Proben nach der Warmlagerungsphase für 15 Minuten mit 10 °C kaltem Wasser beregnet. Im Temperaturbereich oberhalb von 20 °C werden die Proben zusätzlich mit künstlichem Sonnenlicht gealtert. Ein Zyklus dauert ebenfalls 6 Stunden. Die Probekörper wurden unter diesen Bedingungen für 2000 Stunden gelagert, was einer Bestrahlungsdauer von 1000 Stunden entspricht. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 10 und 11 dargestellt.

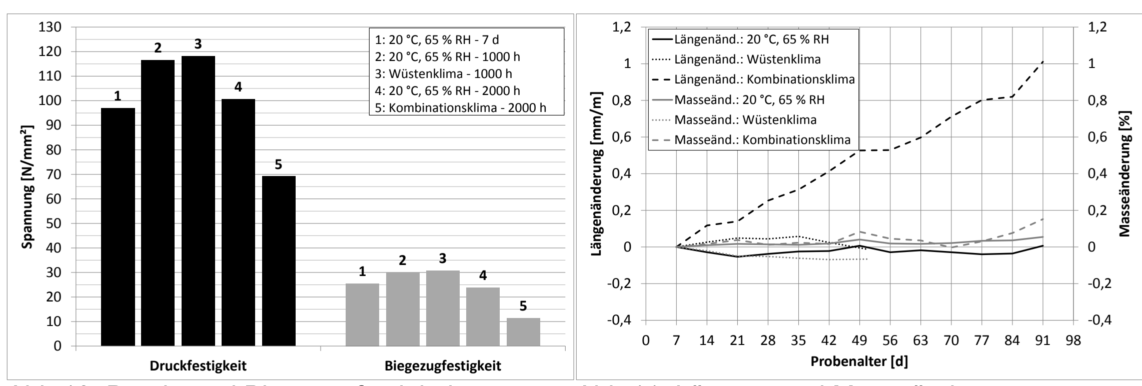


Abb.10: Druck- und Biegezugfestigkeit

Abb.11: Längen- und Masseänderung

Die Untersuchungen zeigen, dass durch die Beanspruchung durch das Wüstenklima die Festigkeit ansteigt. Probekörper, die zum Vergleich über den gleichen Zeitraum bei Normalklima gelagert worden zeigen ebenfalls einen Festigkeitsanstieg, so dass hier

von einer Nacherhärtung über den Einlagerungszeitraum ausgegangen werden kann. Begünstigt wird dieser Effekt zusätzlich durch die Lagerung bei erhöhter Temperatur. Die Beanspruchung des Polymerbetons durch das Kombinationsklima verursacht Festigkeitsverluste von rund 30 % bei der Druckfestigkeit und über 50 % bei der Biegezugfestigkeit im Vergleich zu den Proben, welche über denselben Zeitraum bei Normalklima gelagert worden. Die Veränderungen können durch Degradationsvorgänge im Gefüge erklärt werden, die vorrangig durch die Frost-Tauwechselbeanspruchung sowie die schnelle Abkühlung der Proben durch die Beregnung mit kaltem Wasser hervorgerufen werden. Die einwandernde Feuchtigkeit sorgt zusätzlich dafür, dass an der Phasengrenzfläche zwischen Bindemittel und Füllstoff Enthaftungserscheinungen auftreten.
Die Proben, die dem Kombinationsklima ausgesetzt waren, zeigen über die Versuchsdauer einen Längenzuwachs von rund 1 mm/m. Eine dafür typische Massezunahme infolge einer Feuchtigkeitsaufnahme ist allerdings nicht zu erkennen. Sowohl die Proben die bei Normalklima gelagert wurden als auch die Proben die durch das Wüstenklima beansprucht wurden zeigen über den Untersuchungszeitraum nur geringfügige Längen- und Masseänderungen.

4.2 Einlagerungsversuche

Nachfolgend wird eine weitere Methode zur Beurteilung der Dauerhaftigkeit des Polymerbetons durch Einlagerung in unterschiedlichen Medien und bei unterschiedlicher Temperatur beschrieben. Als Medium für die Einlagerungsversuche wurde zum einen künstlich hergestelltes Meerwasser nach DIN 50905-4 [5] und zum anderen Leitungswasser verwendet. Die Lagerung erfolgte sowohl bei 20 °C als auch bei 60 °C. Die Proben werden zyklisch wechselnd jeweils für 7 Tage im Medium und der entsprechenden Temperatur eingelagert und anschließend für 7 Tage im Normalklima gelagert. Für jeden Zyklus wurde das Einlagerungsmedium erneuert. Als Referenz wurden Probekörper über die komplette Lagerungsdauer an Luft gelagert. Die Untersuchung erfolgte an prismatischen Probekörpern mit den Abmessungen 40 mm × 40 mm × 160 mm. Als Kennwerte zur Charakterisierung der Dauerhaftigkeit wurden die Veränderung der Druck- und Biegezugfestigkeit sowie die Masseänderung herangezogen. Die Masseänderung wurde jeweils nach der Einlagerung und nach der Lagerung im Normalklima bestimmt. Die Festigkeitsuntersuchungen erfolgten im Anschluss an die letzte 7-tägige Normklimalagerung. Die Ergebnisse der Festigkeitsuntersuchungen und der Masseänderung im Anschluss an jede Einlagerung sind in den Abbildungen 12 und 13 dargestellt.

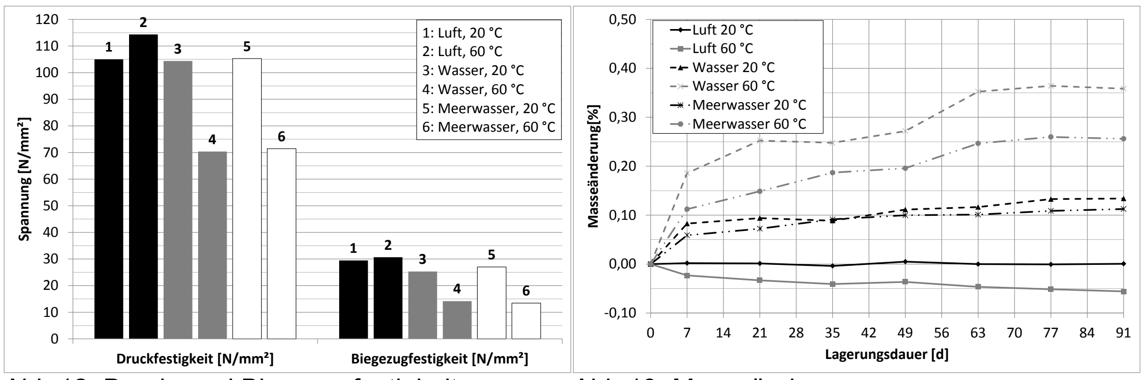


Abb.12: Druck- und Biegezugfestigkeit   Abb.13: Masseänderung

Die Ergebnisse zeigen, dass die Einlagerung im Leitungswasser und im künstlichen Meerwasser zu ähnlichen Ergebnissen führt. Die Einlagerung bei 20 °C wirkte sich auf die Druckfestigkeit nicht aus, reduzierte die Biegezugfestigkeit jedoch um bis zu 14 % im Vergleich zu der kontinuierlichen Lagerung von Probekörpern im Normalklima. Die Einlagerung bei erhöhter Temperatur führte zu deutlichen Festigkeitseinbußen von bis zu 33 % bei der Druckfestigkeit und 54 % bei der Biegezugfestigkeit, bezogen auf die Lagerung im Normalklima. Die Luftlagerung bei 60 °C führte auf Grund der Nacherhärtung zu einem leichten Festigkeitszuwachs.
Die Betrachtung der Masseänderung zeigt, dass sich durch die Einlagerung bei 60 °C ein höherer Massezuwachs einstellte als durch die Einlagerung bei 20 °C. Trotz der 7-tägigen Trocknung nach jedem Einlagerungszyklus erhöhte sich die Masse mit fortschreitender Zyklenzahl, wobei der Zuwachs bei 60 °C stärker ausfällt als bei 20 °C. Durch die erhöhte Temperatur führen die unterschiedlichen thermischen Längenänderungen von Bindemittel und Gesteinskörnung zu Gefügeschädigungen. In so entstehende Mikrorisse kann die Prüfflüssigkeit eindringen und somit eine Gefüge-auflockerung begünstigen. Der Verbund zwischen Gesteinskörnung und Bindemittel wird so weiter geschwächt [1]. Das spiegelt sich sowohl in der Druck- und Biegezugfestigkeit als auch in der Masseänderung wieder.
Der Masseverlust bei 60 °C Luftlagerung entsteht durch das Entweichen von Styren auf Grund der Nacherhärtung des Bindemittels. Infolge der 7-tägigen Normal-klimalagerung im Anschluss an jeden Einlagerungszyklus trockneten die Probekörper auf die Ausgangsmasse vor der Einlagerung zurück und unterschritten diese sogar geringfügig. Mit fortschreitender Zyklenzahl erhöhte sich dieser Masseverlust, betrug nach 98 Tagen aber immer noch weniger als 0,1 %.

5. Kurzzeitbruch- und Zeitstandbiegeversuch bei verschiedenen Temperaturen

Die Untersuchungen zur Kurzzeitbruch- und Zeitstandbiegefestigkeit wurden in Dreipunkt-Biegeversuchen bei einem Auflagerabstand von 410 mm an Prismen mit den Abmessungen 420 mm × 60 mm × 25 mm (L × B × H) durchgeführt. Sowohl das Kurzzeitbruchverhalten als auch das Zeitstandbiegeverhalten wurde im Temperatur-bereich von -20 °C bis 80 °C untersucht. Die Ermittlung der Biegezugfestigkeiten im Kurzzeitbruchversuch erfolgte in Anlehnung an die DIN EN ISO 178 [6] mit einer Belastungsgeschwindigkeit von 0,15 N/(mm²×s). Die Bestimmung des Kurzzeit-kriechens im Zeitstandbiegeversuch erfolgte in Anlehnung an die DIN EN ISO 899-2 [7]. Die Prismen wurden hierbei mit einer konstanten Prüfkraft über einen Zeitraum von 24 Stunden belastet. Als Prüfkraft wurde 50 % des Mittelwertes der Bruchkraft aus dem Kurzzeitbruchversuch bei der jeweiligen Temperatur festgelegt. Über den gesamten Zeitraum wurde die Verformung der Prismen mittig zwischen den Auflagern kontinuierlich über einen Wegaufnehmer aufgezeichnet. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 14 dargestellt.

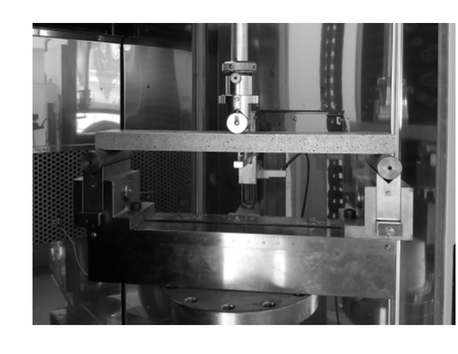


Abb. 14: Zeitstandbiegeversuch – Versuchsaufbau Detail mit Wegaufnehmer

Je Prüftemperatur wurde an Serien von je 5 Probekörpern sowohl die Bruchfestigkeit als auch das Kurzzeitkriechen ermittelt. Die Mittelwerte der Untersuchungsergebnisse sind in den Abbildungen 15 und 16 dargestellt.

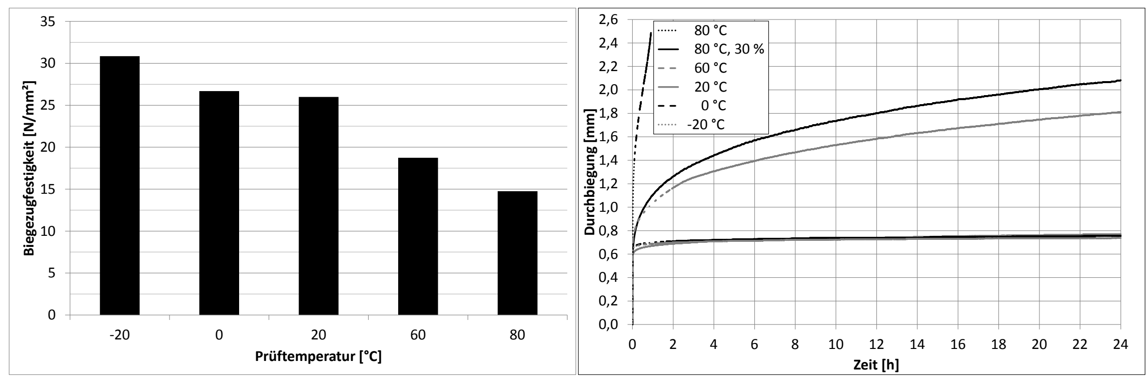


Abb.15: Kurzzeitbruchfestigkeit

Abb.16: Zeitstandbiegeversuch

Analog zu den Ergebnissen der Biegezugfestigkeit aus Abschnitt 3 reduziert sich mit steigender Temperatur die Festigkeit. Eine Erhöhung der Prüftemperatur von 20 °C auf 60 °C führt zu einem Festigkeitsabfall um 28 %, bei der Erhöhung auf 80 °C reduziert sich die Biegezugfestigkeit um 43 %. Eine Verringerung der Prüftemperatur von 20 °C auf 0 °C hat nur einen minimalen Festigkeitszuwachs zur Folge, wogegen der Festigkeitsunterschied zwischen -20 °C und 20 °C bei rund 19 % liegt. Ein Vergleich zu den Prismen mit den Abmessungen 40 mm × 40 mm × 160 mm zeigt, dass die kleineren Prismen über den gesamten Temperaturbereich eine höhere Festigkeit aufweisen, welche sich jedoch nicht signifikant von den Festigkeiten der großen Prismen aus den Kurzzeitbruchversuchen unterscheiden.
Die Ergebnisse der Zeitstandbiegeversuche zeigen, dass das Kurzzeitkriechen in starkem Maße von der aufgebrachten Belastung und der Temperatur abhängt. Bei 20 °C betrug die Durchbiegung nach einer Stunde rund 0,66 mm und erhöhte sich nur langsam bis zu einem Wert von 0,77 mm nach 24 Stunden. Bei 60 °C reduzierte sich die Prüfkraft um rund 30 %, die Verformung nach einer Stunde erhöhte sich jedoch um mehr als 50 % im Vergleich zur Prüfung bei Raumtemperatur. Des Weiteren war bei 60 °C über die 24 Stunden ein wesentlich steilerer Anstieg der Kurve zu verzeichnen und die Durchbiegung nahm um mehr als 70 % zu. Der größte Unterschied stellte sich bei 80 °C ein. Obwohl sich die Prüfkraft nahezu auf die Hälfte reduzierte, erhöhte sich die Durchbiegung nach einer Stunde fast um das Vierfache im Vergleich zu der Prüfung bei Raumtemperatur und alle 5 Prismen sind nach etwas mehr als einer Stunde gebrochen. Durch die Reduzierung der Belastung auf 30 % der Kurzzeitbruchfestigkeit stellte sich kein Materialversagen ein. Eine Verringerung der Prüfkraft um über 60 % führte bei 80 °C dennoch zu einer Erhöhung der Durchbiegung um rund 66 % nach einer Stunde und um nahezu das Dreifache nach 24 Stunden im Vergleich zur Prüfung bei Raumtemperatur. Ein ähnlicher Verlauf des Kurzzeitkriechens, verglichen mit den Versuchen bei Raumtemperatur, stellte sich bei der Verringerung der Prüftemperatur auf 0 °C und -20 °C ein.

6. Bauteilversuche

Für die Beurteilung und Bewertung des Verhaltens von Gebäudeteilen, die aus MAS-Elementen errichtet werden, wurden zusätzlich Versuche an einzelnen Wandbausteinen, an Wandsegmenten, Wandabschnitten und an Sturzelementen durchgeführt.

Auf Grund der eingeschränkten Seitenzahl wird auf diese Bauteilversuche in der digitalen Version des Artikels näher eingegangen.

7. Zusammenfassung

Die Entwicklung einer Technologie zur Herstellung leicht handhabbarer Systembauelemente aus Polymerbeton für die schnelle und reversible Gebäudeerrichtung ist ein neues und innovatives Anwendungsfeld. In diesem Artikel wurden die Veränderungen der mechanischen Parameter eines Polymerbetons in Abhängigkeit von der Temperatur und den Umgebungsbedingungen untersucht. Die Ergebnisse beziehen sich auf einen Polymerbeton, der unter Verwendung von handelsüblichen Industriesanden und Gesteinsmehlen hergestellt wird. Anhand der durchgeführten Versuche konnte gezeigt werden, dass der untersuchte Polymerbeton eine gute Eignung für die Verwendung im Bauwesen besitzt. Ein weiterer Aspekt war die Durchführung von Bauteilversuchen an Elementen des Modularen Aufbausystems. Da für Bauwerke aus Polymerbeton bisher noch kein Regelwerk existiert, können die im Rahmen der durchgeführten Versuche gewonnenen Ergebnisse als Grundlage für die Bemessung von Gebäuden aus Polymerbeton dienen.

Literatur

[1] A. Dimmig-Osburg, Polymerbeton aus Wüstensand - ein Projekt der angewandten Forschung, in: Wittmann, F. H. (Hrsg.) Restoration of Buildings and Monuments, Vol. 20, No. 5, 2014 Aedificatio Publishers, 2014, S. 361-370.

[2] R. P. Gieler, A. Dimmig-Osburg, Kunststoffe für den Bautenschutz und die Betoninstandsetzung, Birkhäuser Verlag, Basel, 2006.

[3] F. Vogt, A. Dimmig-Osburg, G. Plötner, Polymer binders for innovative building materials, in: Kunststoffe im Automobilbau, Kunststofftechnik, VDI Verlag GmbH, Düsseldorf (2014), S. 1-11.

[4] DIN EN 196-1:2005-05: Prüfverfahren für Zement - Teil 1: Bestimmung der Festigkeit. Deutsche Fassung EN 196-1:2005.

[5] DIN 50905-4:1987-01: Korrosion der Metalle; Korrosionsuntersuchungen - Durchführung von chemischen Korrosionsversuchen ohne mechanische Belastung in Flüssigkeiten im Laboratorium.

[6] DIN EN ISO 178:2013:09: Kunststoffe - Bestimmung der Biegeeigenschaften (ISO 178:2010 + Amd. 1:2003), Deutsche Fassung EN ISO 178:2010 + A1:2013.

[7] DIN EN ISO 899-2:2003-10: Kunststoffe - Bestimmung des Kriechverhaltens Teil 2: Zeitstand-Biegeversuch bei Dreipunkt-Belastung [ISO 899-2: 2003], Deutsche Fassung EN ISO 899-2:2003.

Verfasser

Dipl.-Ing. Alexander Gypser alexander.gypser@uni-weimar.de

M.Sc. Martin Ulrich martin.ulrich@uni-weimar.de

Prof. Dr.-Ing. Andrea Osburg andrea.osburg@uni-weimar.de

Bauhaus-Universität Weimar - F. A. Finger-Institut für Baustoffkunde,
Professur Bauchemie und Polymere Werkstoffe, Coudraystraße 11 A, 99423 Weimar

A.W. Giunta d'Albani, L.L. de Kluiver, A.C.J. de Korte, R.A.P van Herpen and H.J.H. Brouwers

Mass-loss and flammability of synthetic insulation materials during pre-flashover phase

1 Introduction

Nowadays buildings contain more and more synthetic insulation materials in order to meet the higher demands for energy-performance. These synthetic insulation materials have a different response to fire compared to mineral insulation materials, like stone wool. This study focuses on the pre-flashover phase of fire (up to 400 °C), since the fire brigade is still able to intervene inside the fire compartment (offensive fire attack) during this phase.
Besides smoke gas explosions are higher risk during the pre-flashover phase, since the possible presence of the fire brigade inside. Two of the parameters (besides others), which determine the possibility of smoke gas explosions, are the mass loss and flammability of pyrolysis gases. Therefore in this study the mass loss and flammability of pyrolysis gases are experimentally determined. Flammability is both scenario (temperature and fire growth rate) and material dependent [1, 2]. Flammability is measured in this paper for the complete mixture of fire effluents rather than for individual gases, which is usual for chemical analysis. The fire effluent of both synthetic and natural polymers contains a complex mixture of chemicals which will always contain irritating as well as asphyxiating agents [3].
This paper focuses on five different insulation materials, namely stone wool, PUR, PIR, EPS and XPS. These materials can be applied as a core for sandwich panels, as well as single insulation material. From these materials, stone wool is considered as incombustible, while the other materials are in general classified as combustible.

2 Experimental setup

2.1 Setup

Two different series of experiments were performed in this study, a) the mass-loss and b) the flammability experiment. Both experiments use the same basic furnace with some further specified modification. The basic furnace (Figure 1) has an inner space of 30 cm · 30 cm · 60 cm (l·w·h) and is built with autoclaved aerated gas concrete (AAC) blocks. These blocks were covered with aluminium foil, to decrease the absorption of pyrolysis gases by the gas concrete blocks and to create an acceptable air tightness. The heating of the furnace is done by a large electric heating element of 2300 Watt with a dimension of 20 · 30 cm. The samples will be equally exposed to the radiation due to the size of the heating element. The heating element is connected to a sheet-thermocouple that has been placed at the front side of the furnace, just below the surface of the frame in which the sample is placed. This position allows determining the temperature at the height of the sample without blocking a part of the sample. The heat element is controlled by this sheet thermocouple which is attached to the self adjusting temperature controller type West 6100.

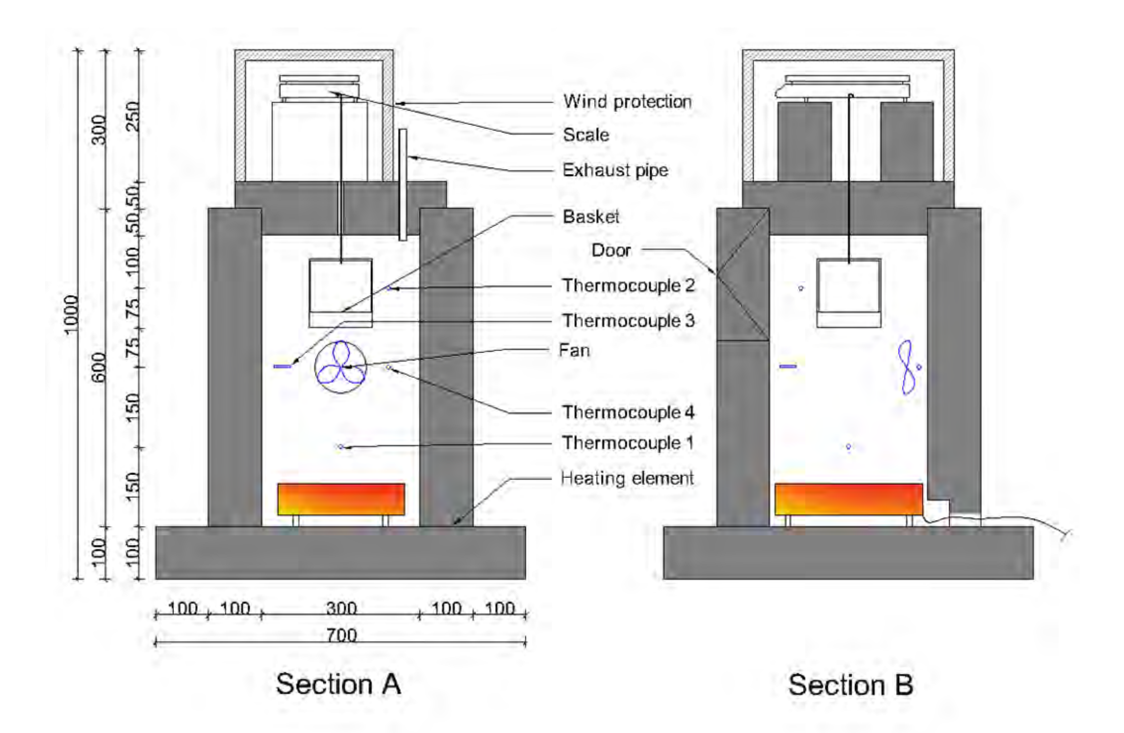


Figure 1, Drawing of the basic furnace with K1, K2, K4 as the fitted thermocouples, 1 the location of the sample in case of the mass loss experiments and 2 the heating element of 1750 W.

The heating of the samples is done by an electronic heating element, in order to minimize the influence on the composition of gases by possible unburnt fuels. Gas burners would influence the composition of fire effluent.

During the mass loss experiment 3 different constant temperatures are used (150, 250 and 350 °C). 150 °C has been chosen as lower limit since degradation of the adhesive layers starts at around 150 °C, the upper limit has been set at 350 °C. This temperature corresponds to the temperature to which a fire fighter can be safely exposed. This corresponds to radiation flux of 4.5 kW/m^2 for a duration of 20 minutes with a view factor of 0.5. This radiation flux is given by AFAC [4].

The sample is placed in a sample tray. This sample tray has dimensions 29.8 · 29.8 cm made out of L-steel profile 50 · 50 · 5mm and a self-weight of 4.133 kg and is supported by steel L profiles, which are mounted to the sides of the furnace. The samples are insulated with ceramic insulation to prevent heat transfer through the sides of the sample. In order to create a realistic situation for the mass-loss experiment, the top part of the furnace needs to be open, so the “outside” of the sample is exposed to ambient temperatures while being exposed to heat within the furnace.

Unlike the mass-loss experiment, the experimental setup for flammability experiment was closed using a lid. Furthermore the sample is placed in a bucket in the middle of the furnace and its mass is measured continuously by a scale on top of the furnace. Besides that, the flammability experiment uses an increasing temperature from ambient till 400°C, while for the mass loss experiment three fixed temperatures are applied during the experiment.

Tab. 1, Physical properties of the different insulation materials used in this research (Fire safety class according to Eurocode [5]).

	PUR	**PIR**	**Stone wool roof**	**Stone wool wall**
Density (kg/m^3)	30	50	100	100
Conductivity (W/(m K))	0.023	0.023	0.041	0.042
Thickness (mm)	100/135	80/115	60/100	100
R_c-value (m^2K/W)	4.92	4.59		
Weight (kg/m^2)	12.9	11.6	17.7	19.1
Fire safety class	B-s2,d0	B-s2,d0 B-s1,d0	A1	A1

The flammability itself is tested outside the furnace by using an exhaust pipe. Three different ways to ignite the gasses were applied, namely piezoelectric element, regular lighter and glass bottle with lighter. The glass bottle method uses a glass bottle to capture the gas mixture from the exhaust and the gas mixture is than ignited with regular lighter. The flammability limit is the mass-based ratio of mass of the pyrolysis gases on total mass of gases (the air flow) present.

2.2 Materials

The tested materials are PUR, PIR, EPS, XPS and stone wool. PUR, PIR and stone wool are tested both on the core materials (flammability experiment) as well as sandwich panel samples (mass loss experiment). Experiments on EPS and XPS were only done on the core materials, since due to the melting testing the panels of these materials was not possible. The properties of the tested samples are shown in Table 1.
The samples as tested during the mass loss experiment are 25 · 25 cm of which an area of 20 · 20 has been exposed to the heat source, sandwich panel samples come in 2 different types, namely samples with joints (in the length direction) and samples without joints.
The tested samples during the flammability experiment were 10 · 10 cm and height of the samples was equal to the height of the core material within the sandwich panel. These samples are tested without the metal facing of the sandwich panels.

3 Experimental results

3.1 Experiments on core material samples

Table 2 shows the mass losses found during the flammability experiments. As one can notice from these mass losses, the temperature to which the sample is exposed is of large influence on the mass loss of the sample. While at 250 °C the mass losses are in the range up to 2%, at 400 °C the synthetic insulation materials experience larger mass losses. PIR experiences a mass loss of 28% at 400°C, PUR has a mass loss 44%, and both polystyrene based materials (EPS and XPS) have a mass loss of 87%, while the stone wool experiences only a mass loss of 4% m/m.
From literature, thermogravimetric analysis (TGA) of PIR and PUR are available. These TGA's can be compared to the mass-loss determined during the flammability experiment. Figures 2 and 3 show the TGAs and mass losses of PUR and PIR,

respectively. The mass loss here is slower than the TGA, which can be explained by thermal inertia/slowness of the sample due to the sample size. The sample size of a TGA is few milligram of material, while the sample size in this experiment is around 20 grams of material. In the case of the latter, it takes more time for the heat to the sample.

Table 3 shows the derived flammability limits during the experiments. The flammability limits for PIR and stone wool could not be found during the current experiments. For PUR a lower flammability limit (LFL) of 39% m/m and a upper flammability limit (UFL) of 78% m/m were found. For the polystyrene materials (EPS and XPS) only the lower limit could be derived, being around 36% for both these materials. During the current experiments, no upper limit could be established for these polystyrene materials.

In literature, the lower flammability limit given for styrene gases is 1.1% V/V [6]. Assuming that the gases produced during the current experiments are fully polystyrene, the volume-based lower flammability range can be calculated and would be 16% V/V. This is ten times the value given by Yaws and Braker [6]. The difference can be explained since the pyrolysis product is probably not (mono) styrene gas, but contains longer chains of styrene molecules, which are more difficult to ignite. Furthermore, the temperature during the flammability experiment is low compared to the experiments in literature, causing more difficult ignition.

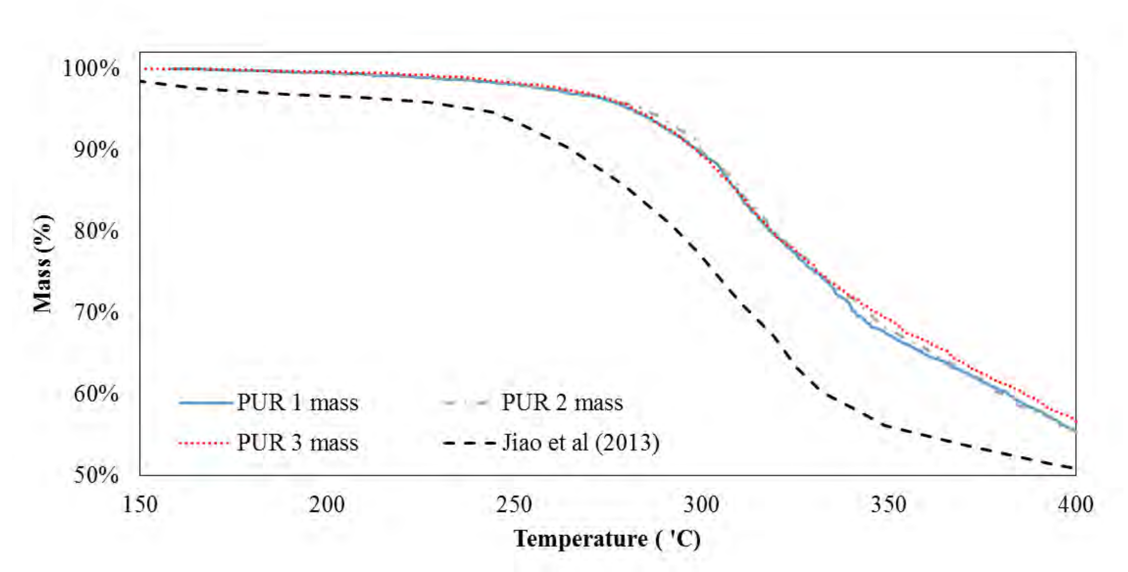


Fig. 2, The mass loss of PUR during the flammability experiment and the mass loss in the TGA measurement of Jiao et al. [7].

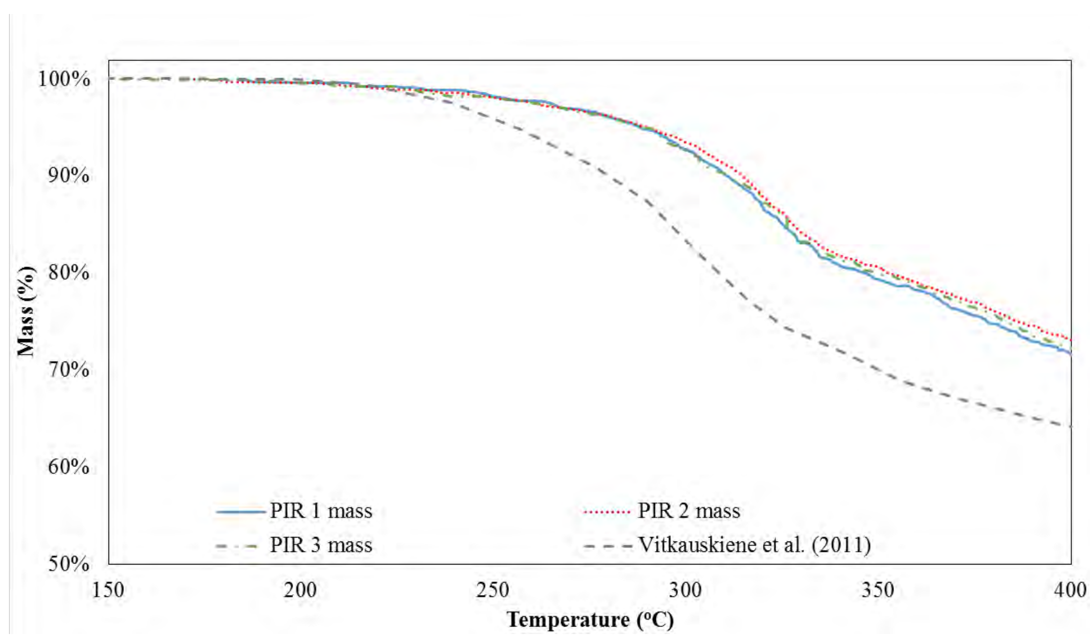


Fig. 3, The mass loss of PIR during the flammability experiment and mass loss in the TGA measurement of Viltkauskiene et al. [8].

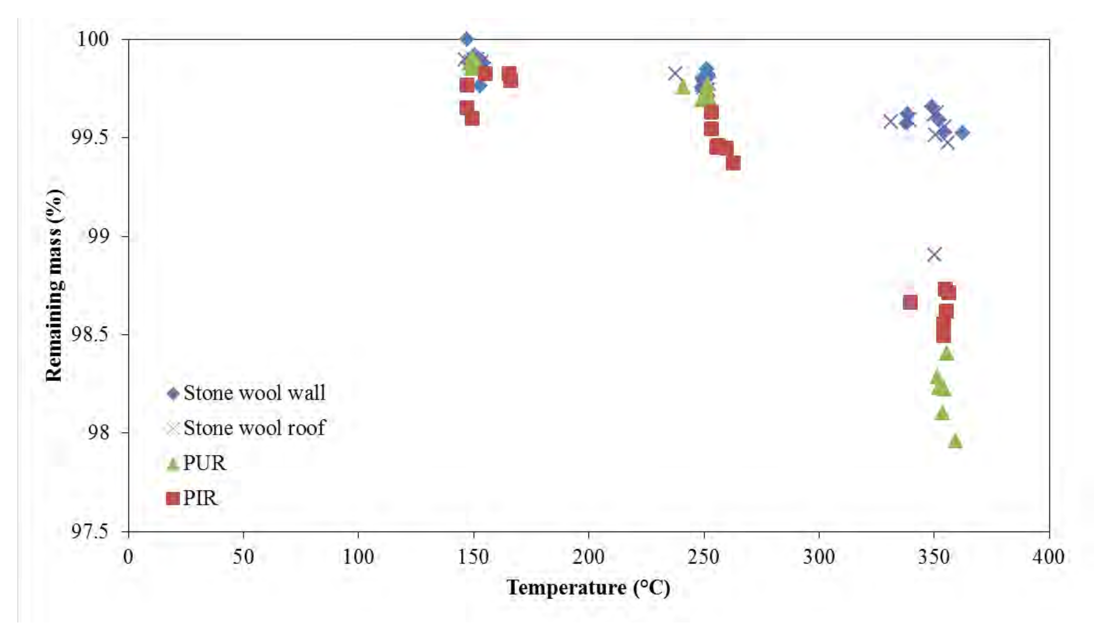


Fig. 4, The total mass of the core during the mass-loss experiments at different temperatures.

3.2 Experiments on sandwich elements

The mass loss has been measured, resulting in the number as shown in Table 4 and Figure 4. The mass-loss of mineral wool panels shows a linear trend, while the mass loss of PIR panels slightly increases as the temperature rises. PUR panels show a different pattern, the mass loss increases rapidly when the temperature of 300 °C is exceeded. This process is expected to be continuous until the material is completely pyrolysed. This leads to the assumption that the significant mass loss starts at the upper limit of this research (400 °C).

Due to the heat exposure of the sample to one side, the heat has to migrate through the sample, and there will be a temperature gradient across the sample. This

influences the mass loss. This causes a pattern that is similar for all the different materials. The temperature at a height of 3 cm is measured during the mass loss experiments using a thermocouple (K3). The average intrusion depth varies between 1.52 and 1.69 cm (Table 4). If this area is taken as the influenced area, the mass loss percentage of the material can be determined. The weight of the steel facings is not included in the calculations.

Tab. 2, The mass loss (in mass percentage) which occurred during the flammability tests.

Materials	**250 °C**	**400 °C**
PUR	1.8%	44%
PIR	1.8%	28%
Stone Wool Core	0.2%	4%
Stone Wool Panel	0.7%	9%
Polystyrene	1.9%	87%

Tab. 3, the measured ranges and derived flammability ranges (in % m/m) during flammability tests.

	Test range	**LFL**	**UFL**
PUR	12-89%	39%	78%
PIR	14-84%	-	-
Stone wool	2 -55%	-	-
Polystyrene		36%	> 95%

Tab. 4, The mass loss (in gram) and the intrusion depth of the degradation front and mass loss percentage at 350 °C during the mass loss test.

Core type		**PIR**	**PUR**	**Stone wool wall**	**Stone wool roof**
Mass loss (g)	150°C	1.72	1.05	1.17	1.78
	250°C	2.4	3.32	2.3	2.45
	350°C	8.92	15.12	5.22	4.63
Intrusion depth (cm)		1.61	1.52	1.69	1.65
Core mass		30.97	18.31	66.83	71.45
Mass loss		8.92	15.12	4.63	5.22
Mass loss % of core		29.0	83.0	7.0	7.0

The stone wool samples lost approximately 7% of their mass, of which a significant (3% assumed) part can be assigned to the adhesive layer that binds the facing to the core material. The material shows discolorations at high temperatures and loses strength. PIR panel lost 29% mass of the core, the tested samples contain an adhesive layer. Samples exposed to temperatures larger than 250 °C, expand due to the formation of a honeycomb structure a larger open cell structure). This honeycomb

structure protects the remainder of the core material. The PUR samples show a mass loss of 83% due to the pyrolysis that occurs in the influenced area, at high temperatures. The exposed PUR melts and quickly turns into pyrolysis gas.
The mass loss of the influenced area is significantly higher that the mass loss percentages of the complete samples, which give 0.4% mass loss for stone wool samples, 1.0% mass loss for PIR samples and 1.6% mass loss for PUR samples.

3.3 Visible observations

All materials resist temperatures up to 150 °C without significant damage or mass loss, the mass loss ranges between 0.9 grams and 2.0 grams. All materials show no reaction to the heat exposure, except stone wool wall panels, which produce a slight odour while testing. At a temperature of 250 °C there is a slight difference between the stone wool panels and the foam panels, the foam panels show small signs of delamination combined with an increasing mass loss of 3.0 up to 3.3 grams. After removing the inner steel facing the core materials show discoloured foam, both foams show larger cells within their foam. Whereas the stone wool panels do not show any signs of delamination and a mass loss of 2.4 - 2.6 grams after removing the inner steel facing the adhesive layer shows discoloration. At temperatures of 350 °C all panels delaminate, and produce smoke, stone wool panels produce a strong odour of burned glue, the PIR panels form a honeycomb structure, the PUR panel cores pyrolyse, the stone wool cores show discoloration of the core materials.

4 Conclusions

For this research, a special furnace has been designed and build, which has the capability to one-side exposure of sandwich panels and their core materials (stone wool, PUR, PIR, EPS, XPS). Using this special furnace, the effect of realistic fire scenario/conditions is investigated. The research shows that delamination can occur due to degradation of the resin between metal facings and the core. In case of PUR, delamination can also occur due to the gasification of the core material.
A mass loss of 7%, 29% and 83% has occurred at temperatures of 350 °C for stone wool, PIR and PUR sandwich panels, respectively. The mass loss of PUR was slowly linearly increasing for temperatures up to 300 °C, but a rapid mass loss occurs from this temperature onwards, due to gasification of the PUR core.
Furthermore, the progress of the degradation front at different temperature was clearly visible when the sandwich panels were cut in two parts. Another visible change to the material is the formation of char and the foaming of the core.
The flammability ranges for the different insulations core were determined experimentally. The lower and upper flammability ranges for PUR are 39 and 78% m/m, respectively. A lower flammability for EPS and XPS of 36% m/m was found, but during the experiments the upper limit was not found. The effluent of the heating of stone wool and PIR cores could not be ignited during the experiments.

Acknowledgements

The authors wish to express their sincere thanks to Brandweer Nederland (dr. Ricardo Weewer), Fellowship FSE WO2 foundation (ir. Ruud van Herpen), Kingspan, Rockwool, Stybenex for their technical support and advises. They furthermore thank the sponsors of the user/sponsor group Cement-Immobilisates-Concrete. Furthermore the authors wish to thank the experts from the field, Roy Weghorst, Benedikt van Roosmaalen, Peter van de Leur and Jacques Mertens, for their input.

References

[1] T. R. Hull, A. A. Stec, K. Lebek, and D. Price, “Factors affecting the combustion toxicity of polymeric materials,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 92, no. 12, pp. 2239–2246, Dec. 2007.

[2] R. J. Crewe et al., “Experimental Results of a Residential House Fire Test on Tenability: Temperature, Smoke, and Gas Analyses,” *Journal of Forensic Sciences*, vol. 59, no. 1, pp. 139–154, Jan. 2014.

[3] Y. C. Alarie and R. C. Anderson, “Toxicologic and acute lethal hazard evaluation of thermal decomposition products of synthetic and natural polymers,” *Toxicology and Applied Pharmacology*, vol. 51, no. 2, pp. 341–362, Nov. 1979.

[4] A. P. Robbins and C. A. Wade, *Effective passive roof venting in the event of a fire; Part 1: Preliminary Modelling Results*. BRANZ, 2008.

[5] Eurocode, “Implementing Council Directive 89/106/EEC as regards the classification on the reaction to fire performance of construction products.” 2000.

[6] C. L. Yaws, *Matheson gas data book*, 7th ed. Parsippany, NJ : New York: Matheson Tri-Gas ; McGraw-Hill, 2001.

[7] L. Jiao, H. Xiao, Q. Wang, and J. Sun, “Thermal degradation characteristics of rigid polyurethane foam and the volatile products analysis with TG-FTIR-MS,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 98, no. 12, pp. 2687–2696, Dec. 2013.

[8] I. Vitkauskienė, R. MakušKa, U. Stirna, and U. Cabulis, “Thermal Properties of Polyurethane-Polyisocyanurate Foams Based on Poly(ethylene terephthalate) Waste,” *Materials Science*, vol. 17, no. 3, Sep. 2011.

Authors:

A.W. Giunta d’Albani Msc, L.L. de Kluiver Msc., Ir. A.C.J. de Korte, Ir. R.A.P. van Herpen, Prof. Dr. Ir. H.J.H. Brouwers

Eindhoven University of Technology
Department of the Built Environment
P.O. Box 513
5600 MB Eindhoven, the Netherlands

Pushkarova, K.K.; Sukhanevych, M.V.; Bondar, K.V.

Penetrability of waterproofing mortars: composition, properties, application features

Abstract

Investigations related to the development of penetrability waterproofing coatings for concrete surfaces based on slag-contain cements, modified additives of natural zeolites and complex salts- electrolytes.
Were developed based on composite construction of waterproofing mortars with improved performance characteristics. The features of the penetration coating concrete structure, studied the processes of structure formation of new compounds in the pores of the concrete, coated with a waterproofing coatings. Designed composition of waterproofing solution, protected by patents of Ukraine, was named "Zeolitron". Its properties are largely meet the standards of Ukraine and the Europe on similar materials, and by some measures and higher than peers.
It is shown that the introduction of the matrix waterproofing coating of granulated blast furnace slag with natural zeolite not only the formation of a directed crystal hydrate phase capable of binding free portlandite structure of concrete, fill voids and pores of the concrete, but also promotes the binding of free alkali, which is a guarantee of durability and stability of material properties over time.

1. Introduction

Installation of waterproofing is the most difficult and responsible kind of works. That's why, only a systematic complex approach that includes the full research of buildings, can provide reliability and durability of technical solutions “material-construction-technology-exploitation" with all the factors influencing both a building as a whole and its individual elements [1].
In Ukraine materials of penetrating action, came on the market in the mid-90s of the last century. Today in Ukraine there are such permeable materials of penetrating action as Ceresit CR66 (Henkel Bautechnik, Ukraine), SikaTop®Seal-107 (Sika, Ukraine), Acwatron (Ukraine), Viatron (Ukraine), Aquamat Penetrat (Isomat, Georgia), Maxseal Super (Drizoro, Spain), Milenium (Satecma, Spain), Xypex (Canada), Penetron (Russia), Kalmatron (Russia), Lahta (Russia) [2].
Materials of penetrating action are got by using dry mixes based on portland cement, quartz sand and active mineral additives. The content of a large number of chemical additives in such of waterproofing mixes leads to the formation of efflorescence, cracking, peeling, reducing frost resistance, atmospheric durability and corrosion resistance, short-lived concrete and reinforced concrete structures. It should also be noted that the high cost of both the waterproofing material and repairs made, also cause some dissatisfaction of consumers [3].
To remove existing the shortcomings of waterproofing solutions of penetrating action it is necessary to adjust the composition of salts electrolytes and to create the opportunities for the phase regulation of transformations of binding extra alkalis (Na, K) into insoluble compounds (SO_2^{3-}, SO_4^{2-}, NO_3^{-}), followed by their participation in formation of with improved performance characteristics of artificial stone structure.

To manage processes of structure formation of portland cement compositions modified by active mineral additives, natural zeolites and salts electrolytes, will adjust the strength and deformation characteristics of artificial stone and open the possibility of creating effective materials as a basis for waterproofing solutions of penetrating action with given properties.

2. Experimental procedures

2.1. Materials and method of testing

Experimental researches were conducted on the basis of cement composition consisted of Portland cement CEM I 500, the blast furnace granulated slag of Krivorozhsky plant (Ukraine) and natural zeolite-clinoptilolite (Ukraine). As components of chemically active complex action salts of alkaline metals such: sodium nitrates, sodium carbonates and sodium sulfates were accepted.
Mixture for receiving a waterproofing covering consisted of mineral binding and quarts sand sizes less than 0,63 mm. The ratio of a cement:sand made 1:1,5. The amount of water selected resulted from the need of ensuring sufficient mobility and spreadability of mix. Taking into account these requirements water:cement ratio was within W/C=0,45-0,5 and flow table test with using Vick's ring reached 200-210 mm.

2.2. Experimental

As compositions of comparison widely known waterproofing materials of penetrating action (the Penetron and Kalmatron, production of Russia) were chosen. Physico-mechanical researches were made according to standards on dry construction mixes DSTU B.V.126:2011. Durability of the coverings put on a concrete basis, was defined with the help of non-destructive measurement of compressive strength by a sclerometer, and water tightness - by a Karsten's tube. Composition of products hydration was identified, using physical and chemical methods of researches: an X-ray phase, differential and thermal methods of the analysis and electronic microscopy.

3. Results and discussion

The analysis of the results showed that the lowest water absorption value (table 1) 7 (0.5 ml), 360 days (2.9 ml) and relatively high strength (7.97 and 8 5 MPa, respectively) (fig. 2 a) are the characterized of coatings based on Portland cement, blast furnace granulated slag, natural zeolite and salts electrolyte with a ratio of components Na_2CO_3: Na_2SO_4 : $NaNO_3$ = 4: 5: 1. It should be noted that the use of waterproofing coatings containing proposed complex salts with natural zeolite makes it possible to reduce water absorption value at 17.7 ... 21.4 times (7 days) and 2.5 ... 4.4 times (360 days).
Volume of the entrained air recommended for concrete for marine engineering with freeze-thaw resistance (F>200)

Tab. 1:
Compressive strength and water absorption of coatings after 7 and 360 days of testing

№ composition	Compressive strength, MPa		Water absorption, ml	
	7 days	360 days	7 days	360 days
1	7,17	6,39	0,6	20
2	9,04	7,97	0,5	5,1
3	7,97	8,71	0,5	2,9

4	11,4	10,94	10,7	12,8
5	10,34	6,25	6,2	23
6	9,27	6,84	0,5	17

Remark: water absorption coverings based on slag contain cement with an additive of natural zeolite (composition 4) and with additives of sodium salts (carbonates, sulfates, nitrates), taken in various ratios (composition 1,2,3); comparative compositions of "Penetron" and "Kalmatron" (5, 6 respectively)

The designed coverage is competitive to the waterproofing material presented in Ukraine (compared "Penetron" has water absorption 6.2 ml and 23 ml respectively after 7 and 360 days, and the strength of the coating 10.34 MPa and 6.25 MPa, respectively, after 7 and 360 days; "Kalmatron" has water absorption of 0.5 ml and 17 ml respectively after 7 and 360 days and strength of the coating 9.27 MPa and 6.84 MPa, respectively, after 7 and 360 days).
The phase composition of new formation was studied using an X-ray diffraction, differential thermal analysis and an electron microscopy for disclosing the mechanism of action of the optimum composition of binder systems.
It is discovered that the phase composition of new formation at the early stages of hydration of Portland cement modified by the addition of granulated blast furnace slag (28.5 %), natural zeolites (5.0 %) and salts electrolyte with optimal component Na_2CO_3: Na_2SO_4: $NaNO_3$ = 4:5:1, is represented mainly by hydrosilicates of calcium and a hydrosulphoaluminate type of ettringite structure (AFt that AFm), that occlude its pore space both reducing water absorption and water penetration in time.

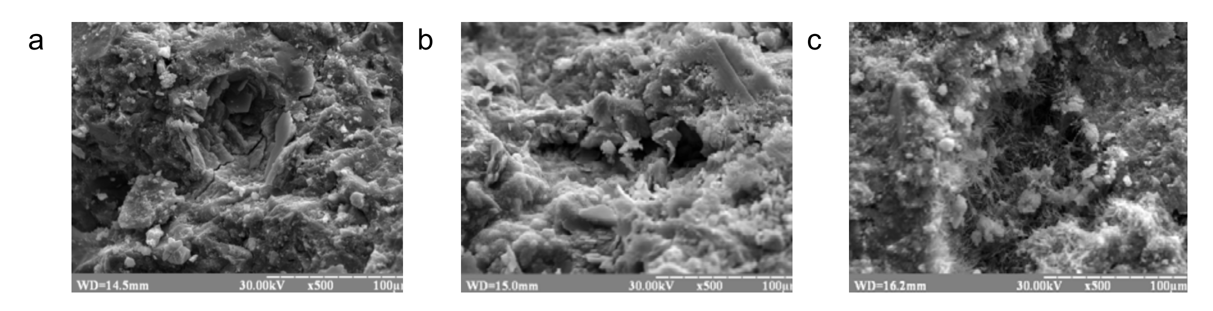


Figure 1: SEM micrograph of the sample, after 1 year of hardening, based on Portland cement with the addition of granulated blast furnace slag (b) with the following modification of natural zeolite (b) or complex supplement containing natural zeolite and salt electrolytes (c)

From presented photomicrographs it's clear that after 1 year of hardening, composition the base on Portland cement with the addition of granulated blast furnace slag and natural zeolite (fig. 1, b), the formation of large amounts of hydrosilicates of calcium and randomly placed between unparalleled natural zeolites like analcime and gmelenite are fixed.
Photomicrographs of this composition modified by a complex additive of salts electrolytes (figure 1, c), show formation of solid solution ettringite, the modified by hydrosilicates of calcium and the new formation like zeolites type analcime and nosean.
The mechanism of penetration of active ingredients in the concrete structure is the main feature of materials of penetrating action. Researches were carried out with the aim to demonstrate how and how deep the active ingredients penetrate the waterproofing mortar concrete base.

Since the reaction products of salts $NaNO_3$, Na_2SO_4, Na_2CO_3 with composite cement is not only the formation of AFt and AFm phases but also alkali as NaOH, as an intermediate products of reactions, it's the next attempt to show the degree of penetration waterproofing material in the basis using the changes of color depending on the pH indicator solution of salts. To determine the alkaline environment (pH>7) alcoholic solution of phenolphthalein applied a fragments of sample was used.

When processing solution phenolphthalein cleavage surface samples of concrete, coated secure optimal composition (after 7 days curing), the entire area cleavage painted in rich crimson This effect describes the alkalinity formed by reaction environment interaction active component waterproofing materials and products of portland cement hydration. It was established that the active components penetrate waterproofing material over the entire height of the samples, while the samples without applied coating did not change its color when applied phenolphthalein solution.

Using this solution for chemical treatment of surface fine concrete covering with waterproofing material of optimal composition (after 7 days curing), the whole area cleavage painted in a rich crimson color. That characterizes the alkalinity of the environment formed by reactions of active components of waterproofing materials and hydration products of Portland cement. In addition active ingredients of waterproofing material penetrate over the entire height of the samples, while samples with non applied coating did not change their color when phenolphthalein solution was applied.

The study porosity changes of the samples of fine concrete, coated with waterproofing solution of optimal composition after curing for 28 days and showed that the value of the porosity of the samples in the upper (1..3 cm) is much smaller than in the middle (7 ... 9 cm) and lower ones (14 ... 16 cm), which can be explained mudding pore space of cement formed by hydration products.

In order to reduce the amount of water absorption and extension of setting time for mortar mixtures, that meet the requirements of DSTU B.V.126:2011 on penetrating waterproofing action, as modifying additive GKJ 136-41 was used.

The obtained results show the effectiveness of the modification of waterproofing solutions of the developed composition by the additive of the repellent action, manifested primarily to reduce water absorption value (0.3 ml – after 7 days, 1 ml – after 28 days), expanding the terms of setting (start – after 30 minutes, the end – after 1 hour 25 minutes) and positive impact on the strength of binding systems, especially in the later stages of hardening (after 28 days), when the growth of strength is 25...45% compared to the strength characteristics of samples that do not contain some kind of additive GKJ 136-41.

To assess the effectiveness of binders modified by complex additives for studied physical (high density, porosity and water absorption) and mechanical properties of the coating of developed samples were studied.

Analysis of the data allows to note the positive impact of complex additives introduced into the Portland cement on the physical characteristics of artificial stone after 7 and 365 days of curing. Thus, the use of salts electrolytes in the consist of binding compositions leads to a decrease in porosity (especially in 365 days curing) coatings formed almost 4 times. With the introduction of the mortar mixture of salts, electrolytes along with the addition of GKJ 136-41 water absorption value after 7 day, curing decrease from 1.24 to 0.05%, which is almost 24.8 times.

The corrosion resistance of waterproofing coatings of optimal composition in corrosive environments: 5% solution of sodium sulfate, 5% solution of ammonium sulfate and 1% solution of magnesium sulfate was studied.

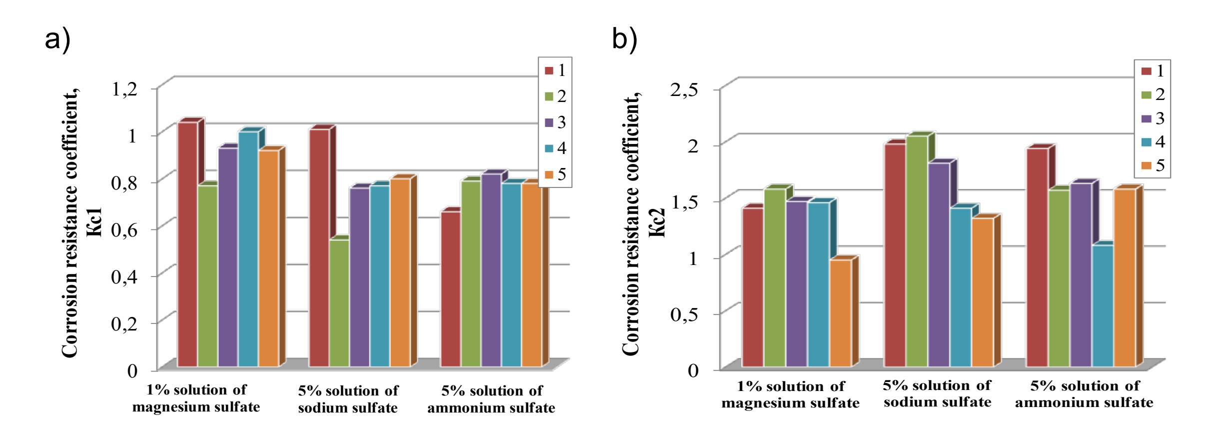


Figure 2: Variation of corrosion resistance coefficients $\mathbf{K_{C1}}$ (a) and $\mathbf{K_{C2}}$ (b) for coating compositions: "portland cement + granulated slag + natural zeolite + salts electrolytes" (1); "portland cement + granulated slag + salts electrolytes" (2); "portland cement + granulated slag + natural zeolite + salts electrolytes + GKJ 136-41 (3); Penetron (4); uncoated control sample (5) (after 126 days the test)

It's established that the highest rates of corrosion resistance coefficient $\mathbf{K_{C1}}$ characterized for the concrete with a coating based on Portland cement with the addition of granulated blast slag, natural zeolite and salts electrolytes, after holding 1%-th solution of magnesium sulfate. The lowest rates of corrosion resistance coefficient ($\mathbf{K_{C1}}$ = 0.77) in this environment was showed that the concrete protected by coating based on Portland cement with the addition of granulated blast slag and salts-electrolytes (Tab.2).

Tab. 2:
Outward of samples of waterproofing solutions depending on the type of aggressive environment after 180 days of holding

№ composition	The content of components in coating, %								The outward of specimens after holding in solution		
	portland cement	granulated slag	natural zeolite	additives				quartz sand	1% $MgSO_4$	5% Na_2SO_4	5% $(NH_4)_2SO_4$
				Na_2SO_4	Na_2CO_3	$NaNO_3$	"136-41"				
1	23,7	10,1	1,78	2,0	1,6	0,4	-	60,2			
2	24,9	10,6	-	2,0	1,6	0,4	-	60,2			
3	23,7	10,1	1,78	2,0	1,6	0,4	0,01	60,2			
4	"Penetron"										

The greatest of coefficient corrosion resistance in 5% solution of sodium sulfate was characterized the concrete samples protected by the reserved coated. The coefficient of corrosion resistance is $\mathbf{K_{C1}}$ = 1.01 compared with samples bearing the waterproofing coating "Penetron" ($\mathbf{K_{C1}}$ = 0.77) after 126 days. The samples witch protected by coating based only on portland cement, granulated blast slag and salts electrolytes are characterized by the least corrosion resistance coefficient.
The studies show that the samples with the greatest of corrosion resistance coefficient characterized samples protected by reserved coating based of the composition with the addition of GKJ 136-41 after holding a 5% solution of ammonium sulfate. The coefficient of corrosion resistance is K_{C1}=0.82 (after 126 days) compared with the samples bearing the waterproofing coating "Penetron" (K_{C1} = 0.78). The samples protected by reserved coated based on the composition that contains water-repellent additives are characterized the least of corrosion resistance coefficient (K_{C1} = 0.66). Thus, the use of additives GKJ 136-41 as a part of the developed waterproofing solution is essential for the protection of concrete that will be operated in solutions of ammonium sulfate.
Service properties of the composition of waterproofing coatings applied to concrete examples: researve according to the strength cohesiveness to the base in air-dry conditions is 0.75 MPa, the strength cohesiveness to the base in water - 1.0 MPa; water tightness - W8; frost resistance - F150.

Conclusions

Structures of waterproofing coverings of penetrating action on the bais of the slag-contain cement compositions are modified by natural zeolites and a complex of salts which have high operational characteristics and stability of properties in time are developed.

Introduction of natural zeolites in Portland cement and slag system allows to con-nect free alkali (Na, K) in insoluble hydroaluminosilicates and to occlude anions (SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, NO_3^-) in difficult inorganic complexes that in turn serves as a guarantee of durability of a waterproofing covering in time.

The offered structures of waterproofing materials provide a durable covering with high operational characteristics (in 1 year hardening a compressive strength makes more than 8 MPa, and water absorption – less than 3 ml) which aren't inferior to characteristics of analogs of comparison of domestic and foreign production.

Service properties of the coating compositions developed on the basis of waterproofing solutions are investigated:

- strength of coatings: after 7 days is 17.5 MPa, after 365 days - at least 20 MPa;
- capillary water absorption after 24 hours of using tubes Carsten - 0.3 ml.
- corrosion resistance coefficient after holding: 1% solution of magnesium sulfate is 1.04; 5% solution of ammonium sulfate – 0.82; 5% solution of sodium sulfate – 1.01;
- the strength cohesiveness to the base in air-dry conditions is 0.75 MPa, the strength cohesiveness to the base in water - 1.0 MPa; water tightness - W8; frost resistance - F150.

References

1. Karapuzov, E.K.; Laykin, V.V.: *System solutions - reliability and durability of waterproofing*, Building materials and constructions, 2(2006) S. 10-12.
2. Sukhanevych, M.V.; Zorina, A.D.; Protakovskyy,V.J.: *Elastic waterproofing coating based composite cements*, Construction materials and sanitary equipment, 48(2013), S.83-88.
3. Balakin, D.: *Difference capillary penetrating waterproofing concrete waterproofing materials from cement binder*, Dry mixes, 1(2007), S.10–3.
4. Pushkarova, K.K.; Sukhanevych, M.V.; Bondar, K.V.; Martsih, A.S.: Slag-content cement modify zeolite as basis for waterproofing solutions, *Modern building materials, design and innovative technology of buildings*, 5 /85 (2010), Vol.1, S.102–108.
5. Pushkarova, K.K.; Sukhanevych, M.V.; Bondar, K.V.: Optimization of composite materials for waterproofing coatings of concrete structures, *News of ODABA*, Odesa, 39/2, (2010), S.181–187.
6. Pushkarova, K.K.; Sukhanevych, M.V.; Bondar, K.V.: Waterproofing coating penetrating action with improved performance properties, *Resource-efficient materials, structures, buildings and constructures*, 22(2011), S. 125–131.

Ansprechpartner/ Autors:

Arezki, S., Chelouah, N., Tahakourt, A.

The effect of addition of grinded olive stones to the clay bricks

ABSTRACT

This study deals with the effect of grinded olive stones (GOS) on the performance of fired clay bricks. Seven different clay-GOS mixes with 0, 1, 2, 3, 4, 5 and 10 wt% of GOS corresponding were used for making fired brick samples. All samples were fired at 900 ^{o}C. The technological properties of the resultant material were then determined, including shrinkage, apparent density, pore size distribution, thermal conductivity, absorption water, compressive and flexural strength. The addition of GOS to the mixture reduced the compressive strength of fired clay bricks. All clay brick pieces exhibited low firing shrinkage. It was apparent that as the percentage of GOS increased in the body, the porosity was clearly observed. The absorption water coefficient decreased with increasing additions. The results indicated that thermal conductivity decreases with decrease in density and increase in fired clay bricks porosity.

1. INTRODUCTION

Today, the recycle of waste and the economy of energy are also very important fields of research. As an example for a solution to envisage those problems, we cited the big importance that has the recycle of waste to increase the performance in clay bricks. These materials are referring to bricks lighter than traditional bricks and aim at especially better insulation ability. Recycling of such wastes as a sustainable construction material appears to be viable solution not only to pollution problem but also an economical option to design of green buildings (1).

Many researchers have studied the utilization of waste materials to produce bricks. A wide variety of waste materials have been studied, including sawdust, coal, paper sludge and straw (2), spent grains from industrial activity (3), paper mill residue and rice husk ash (4), sludge waste obtained from the natural rubber manufacturing process (5), rubber (6), tannery sludge (7), recycled paper processing residues (8), waste tea (9), sawdust, tobacco and grass (10), cherries seeds (11), cigarette butts (12), bagasse waste from the beer industry (13) and the sugarcane bagasse (14).

Other authors have researched the benefits of adding numerous types of waste to the fired clay bricks, such as fly ash from coal combustion (15), quarry waste and slag (16). Xavier et. al (17) utilised an industrial by-product such as granit powder.

Barreca and Fichera (18) used olive stone as addition in cement lime mortar in order to improve the heat insulation performances of cement lime mortar and reduce its density.

The alperujo has high organic material content. Since, many researchers have studied the valorisation of alperujo in fired brick manufacturing (19-20); and olive mill waste water from three-phase extraction system (21-23) in fired bricks production. De la Casa and Castro [24] used washed olive pomace ashes to replace clay in bricks manufacture. The authors found that each type of waste has a distinct effect on the incorporated clay brick.

However, Neves Monteiro and Vieira (25) concluded that the production of construction building clay pieces (bricks, tiles, blocks) by firing is, and probably will be for the next two decades, more advantageous than cementing or geopolymerization. The incorporation of fuel-containing waste, in association with a relatively low firing temperature of 600 ^{o}C, contribute to reduce the embodied energy to produce a clay brick to much less than the average of 2 kWh indicated by Zhang (26).

Santos et al. reported (27) that the widespread use of the vegetable fibers as a source of raw material that may be used to engineered composites and new materials for multipurpose applications in the near future, using new concepts and technologies.

The judicious use of grinded olive stones (GOS) in clay bricks is desirable not only from the national environmental but also for technical benefits. The olive stones are very abundant in Algeria and they are discharged into rivers and coastal waters. This situation conduces to the pollutions which can have negative impacts on human health and the environment. The aim of this paper is to study the effect of the addition of grinded olive stones on the physical and mechanical properties of the fired clay bricks.

2. EXPERIMENTAL METHODS

Mineralogical analysis by X-ray diffraction is used to identify the mineralogical composition of a material. The test was carried out on Siemens instrument D5000. An X-Ray spectrometer machine, Rigaku RIX 3000, was used to determine the chemical composition of the clay. Particle size distribution of clay material is carried out with an apparatus of Coulter LS 230. The differential thermal analysis (DTA) and the differential thermal gravimetric (DTG) were employed for measuring the thermal stability and phase transformation of olives stones at a heating rate of 15 °C/min, the temperature ranged from 30 °C up to 1000 °C under the air atmosphere. The test was carried out on a Netzsch instrument STA 409 PC Luxx. The analysis of the fatty substances in the olive stones is carried out with an apparatus of Soxhlet. It is an apparatus for extracting components from a solid. The pore size distribution (in the 0.01 – 1000 μm range) was determined by mercury intrusion porosimetry (Thermo Finnigan Pascal 140/240) with an experimental uncertainty of about 1% relative. Underwater (hydrostatic) weighing, based on Archimedes' principle is used to determine the bulk density and the porosity. To perform a thermal conductivity measurement, the Hot Disk method was used. The linear shrinkage after drying and firing was determined using calipers with a precision of ± 0.01 mm. Compressive and flexural strength was determined in a Controls 65-L11D laboratory testing machine by applying the load centered in the upper face of the brick at a speed of 20 MPa/s until fracture. Water absorption was performed according to NA 1957 (28). One major surface of each test sample is placed in contact with liquid water. The samples are stored in stainless steel containers during (the test of 10 minutes). On the container bottom a 5 mm high spacer is arranged to support the sample and to guarantee a defined thickness of water layer between the test surface and the container. Water is maintained at 22±1 °C. The mass M in grams of water absorbed by the brick from the beginning of immersion was measured (Table 3).
Water absorption coefficient was determined as described in NA 1957 (28). The water absorption coefficient of brick can be expressed by the follow equation [1]:

$$C = (M \times 100) / (S \times t^{1/2}) \qquad [1]$$

Where M is the mass in grams of water absorbed by the brick from the beginning of immersion, S is the surface (4 mm x 8 mm size) of the submerged face expressed in cm^2 and t is the time in minutes elapsed from the start of immersion. Under the conditions of the test (t = 10 minutes).

3. CHARACTERIZATION OF THE MATERIALS

The clay used comes from the city of Bejaia in Algeria. The X-ray pattern of the clay (Figure 1) shows that the main crystalline phases are kaolinite, quartz and calcite.

The chemical and the normative mineralogical composition of the clay used in this work are listed in Table 1 and 2 respectively. The chemical data correlate with the mineralogical composition and the silica and alumina contents agree with the quartz and kaolinite content. The organic matter of clay is present only in small amount (1.80 wt%).

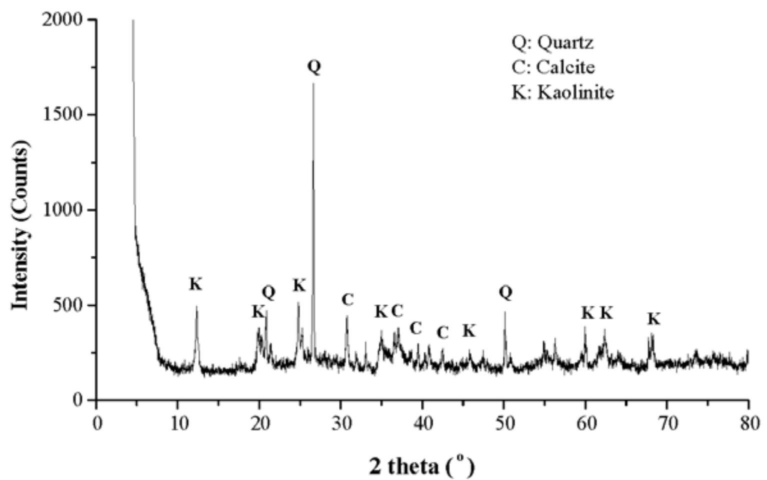


Figure 1. X-ray diffraction of the clay

Table 1. Chemical composition of clay (oxide wt %)

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	SO_3	MnO	TiO_2	P_2O_3	LOI
46.60	10.80	5.15	14.70	1.89	1.57	0.89	0.50	0.24	1.15	0.19	15.32

Table 2. Calculated normative mineralogical composition of clay (wt%)

Quartz	Kaolinite	Calcite	Organic matter	Accessories
53.17	25.35	12.98	1.80	4.70

According to the analysis, the clay used in the experimental studies is typical carbonate clay. The loss on ignition at 1100 ºC was 15.32 wt%, which is within the adequate range for clay brick production. Indeed, by dehydroxylation and carbonates decomposition (e.g. mineral carbonate and organic matter in clay) create porosity in the clay during the process (drying and firing).

This kind of clay consists of sandy grains (15%), clay particles (20%) and dusty grains (65%). Its particle size distribution is given in figure 2, measured using a laser diffraction technique. The results revealed that the clay powder presented the largest fraction of grains between the 2 and 20 μm sizes. This value of 65 % indicates that the clay powder is in accordance with the grain size range adequate to obtain good green density during compaction and good reactivity during firing. This clay brick raw material has a low concentration of sand and, consequently, a high plasticity.

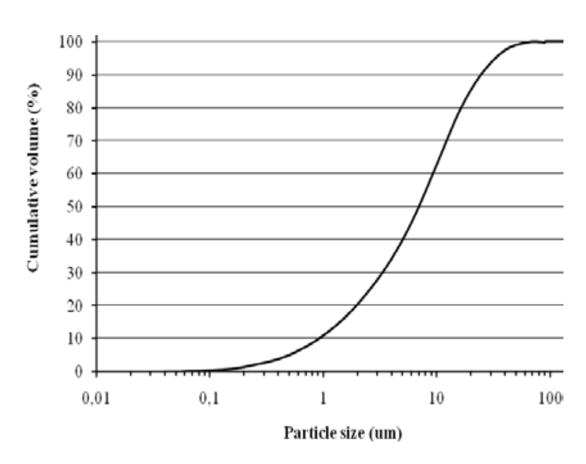


Figure 2. Cumulative curve of the clay

The olive stones are the reject of modern machine for extracting oil. They were dried for a few days in the air to facilitate the separation of the shell. Then, they were grinded and sieved to obtain particles with sizes than 500 micrometer in diameter. A standard sieve set, equipped with the mechanical vibration table, has been used. The mix of GOS mainly consists of fractions with the grain size from 63 micrometer to 500 micrometer. The grains, which are larger than 500 micrometer, make only 0.7% but the dusty particles (smaller than 63 micrometer) make 2.5%. In this study, seven different clay-GOS mixes with 0%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5% and 10% by weight of GOS were used for making fired brick samples.

The chemical analysis shows that olive stone is composed mainly of cellulose (33.42 wt%), lignin (22.61 wt%), hemicellulose (15.12 wt%) and a small amount of ash (2.41 wt%) and fats matters (3.47 wt%). It has very high organic matter contents (mainly lignin, cellulose, hemicellulose, fats matters).

DTA curves for the samples of clay without addition (control sample) and clay with 5 wt% GOS are shown in Figure 3. Three endothermic events are seen in the DTA curve of the control sample (clay without addition).

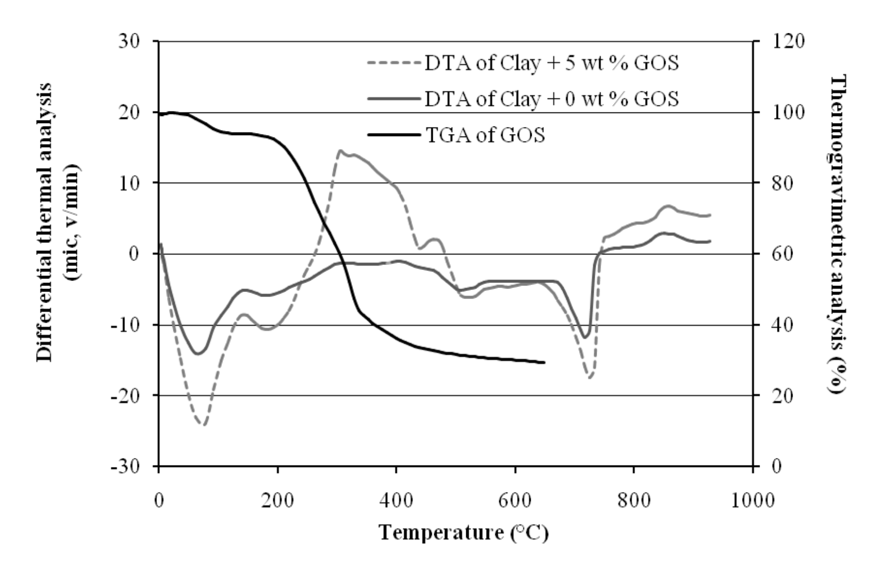


Figure 3. Comparison between differential thermal analysis (DTA) of clay containing 5 wt% of GOS with the control sample (0 wt% addition)

The first endothermic event (at 55.71 ºC) concerns to the evolution of the physically adsorbed water by the kaolinite platelets in the clay without addition. The second

endothermic event (at 549.67 ºC) is caused by water evolution, but due to dehydroxylation of kaolinite leading to formation of metakaolinite. The third endothermic event (at 740 ºC) is related to the calcareous decomposition to form mainly CaO and CO_2 and to chemical combination water. However, the calcareous used is rich in calcite ($CaCO_3$). From TGA curve of clay without addition, the total weight loss associated with these reactions is 14 %. The sample with 5wt% of GOS is the total weight loss higher (19%), indicating decomposition and elimination of organic matter of GOS (Figure 4).

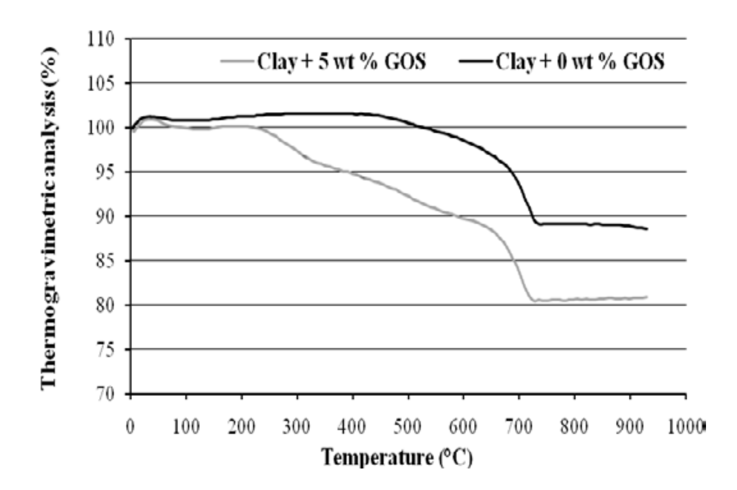


Figure 4: TGA of the samples containing 5 wt % of GOS compared with the control sample

From the DTA curve of the sample with 5 wt% of GOS, it can be seen strong endothermic events on the same interval of temperature, compared to the DTA curve of clay without addition (Figure 3).
At 55.71 ºC, the difference in DTA curves can be attributed to moisture loss of GOS and at temperature of 740 ºC, a weight loss occurs, probably due to chemical combination water of the clay, which is part of the molecular structure of the clay and is only affected by temperatures above 400 ºC.
The exothermic events between 190 °C and 340 °C of sample with 5 wt% additions of GOS corresponds to the loss organic matter (fats matters, hemicellulose, cellulose, and lignin). This is verified by TGA of GOS, which confirmed that the loss in mass on the same interval of temperature (Figure 5). The curves revealed the behaviour of samples at different temperatures. The clay with addition emits more heat than the control sample (without addition). This shows that adding GOS can help to increase temperature in the furnace by the influence of the heat given off. The TGA analysis curve of GOS is typical of a solid fuel (Figure 5).

From DTA in Figure 5, we observe a high endothermic peak at 55.71 ^{o}C, which can be attributed to moisture loss of GOS. From TGA, the weight loss is 1%.
As the temperature increases, weight loss increases. At 100 °C, the GOS continues to lose weight (5 %). The exothermic event, which occurs at 100 °C, is probably attributable to elimination of fats matters. We observe another exothermic event at 250 °C, smaller than the first due to the degradation of hemicelluloses and decomposition of cellulose. The weight loss is 48.88 %.
During this reaction, the sample continues to lose weight, but as sharply as during the first exothermic event. The last exothermic event peak, at 340 °C, may be due to the decomposition of lignin. The weight loss is 15 wt %. Finally, in the interval from 55.71 to 340 °C, TGA in Figure 5 shows a total weight loss of 69.88 %, indicating ash is produced in the combustion. The porosity in clay brick samples was caused when GOS were burning out totally at 650 ^{o}C during firing process.

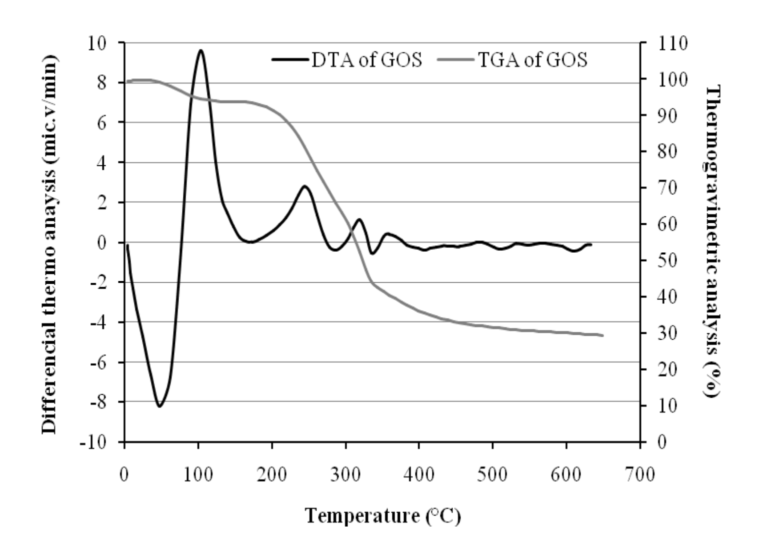


Figure 5: TGA and DTA of GOS

Figure 6 shows the differential thermal gravimetric (DTG) curves for samples with 5 wt% additions of GOS compared with the control sample (0 wt% of addition). Speed reduced mass of the samples containing 5 wt% of GOS by DTG compared with the control sample (0 wt% addition) confirmed the results of DTA and TGA of GOS.
At interval temperatures between 55.7 °C and 340 °C, it is clearly to observe a speed reduced mass of sample with 5 wt% of GOS higher compared to sample of clay without addition. At temperature 740 °C, the speeds reduce mass of sample with 5 wt% of GOS and of sample without addition are identic, which could explain the elimination of structural water and calcareous decomposition by combustion only of clay. GOS were burning out totally at 650 °C during firing process.

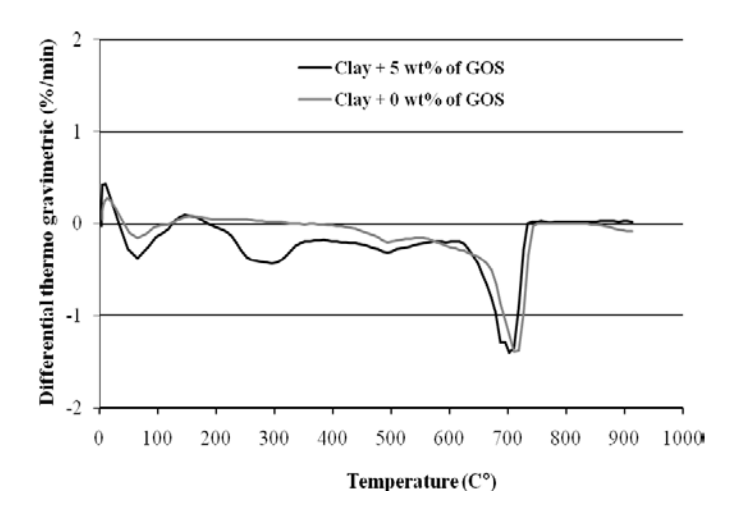


Figure 6. Speed reduced mass of the samples containing 5 wt% of GOS by DTG compared with the control sample

4. PREPARATION OF THE BRICKS SAMPLES

According to NF P 94-051 (29), the clay and the GOS with different wt% (0, 1, 2 3, 4, 5, and 10) have been mixed, water was added and mixed until the plastic limit of the mixture was reached (Atterberg method). The plastic limit is the water content, in wt%, at which clay with different additions of GOS can no longer be deformed by rolling into 3.2 mm diameter

threads without crumbling. For each series, the water content in wt% was determined. The results are given in Table 3.

Table 3. Water content of samples

	0 wt%	1 wt%	2 wt%	3 wt%	4 wt%	5 wt%	10 wt%
Water wt%	20.76	20.90	21.73	22.12	22.75	23.01	25.13

Then seven series of samples (for 10 samples in each series) were prepared for testing according to the additions percentage of GOS. Series 1 is the standard clay brick (0 wt% addition) as a control sample. Series 2, 3, 4, 5, 6, 7 contain additions of 1, 2, 3, 4, 5 and 10 wt% respectively. A hydraulic press with a uniaxial load was then used to press the mixture into a mold (40 mm x 40 mm x 80 mm size). Therefore the samples formed were air-dried in laboratory for 72 hours then they were dried again in an oven at 105°C until constant weight. The green bricks samples were fired using the following cycle: up to 600°C with a heating rate 2°C /min (proceed by slow cook at the beginning in order to assure the incineration of organic substances without inflammation), then 5°C/min until 900 °C. The samples were then cooled down to room temperature in the furnace.

5. TEST RESULTS AND DISCUSSION

The results in Table 2 indicate that increasing the percentage of GOS resulted in an increase in the water content of the mixture. The organic material contained in GOS, which behaves as a binding agent, and reduces the clayey formulations plasticity.
The following technological properties of the clay bricks have been determined in accordance with standard procedures: dry shrinkage, weight loss on drying, total shrinkage after firing, loss mass after firing, water absorption, porosity, thermal conductivity, flexural and compressive strength. The statistical parameters, mean and standard deviation were calculated for each property at each wt% of GOS. The dispersion of the results is given in Table 4.

Table 4. Mean and standard deviation of physical and mechanical properties of clay bricks

	Mean Standard deviation						
	0%	**1%**	**2%**	**3%**	**4%**	**5%**	**10%**
Dry shrinkage (%)	1.38 0.019	1.56 0.016	1.69 0.022	1.81 0.026	1.06 0.030	2.38 0.025	2.40 0.018
Total shrinkage after firing (%)	1.63 0.014	1.69 0.021	1.75 0.029	1.94 0.026	1.19 0.019	2.68 0.020	2.85 0.017
Apparent density (g/cm^3)	1.69 0.023	1.58 0.033	1.54 0.027	1.49 0.032	1.46 0.031	1.42 0.035	1.32 0.030
Total mass loss after firing (%)	14.33 0.032	15.01 0.039	15.69 0.035	16.37 0.038	17.03 0.040	17.67 0.033	20.61 0.035
Water absorption (%)	28.34 0.189	27.59 0.212	26.21 0.193	25.84 0.203	24.74 0.223	24.00 0.192	18.53 0.198
Compressive strength of no fired samples (MPa)	4,88 1.38	4,97 1.56	5,32 1.69	5,75 1.81	5,98 1.06	6,15 2.38	6,88 2.40
Compressive strength of fired samples (MPa)	24,06 1.63	22,68 1.69	22,14 1.75	21,69 1.94	21,27 1.19	20,46 2.68	15,11 2.85
Flexural strength of no fired samples (MPa)	8,62 1.69	7,86 1.58	7,15 1.54	6,63 1.49	6,18 1.46	5,59 1.42	3,83 1.32

It is observed that dry shrinkage, shrinkage after firing and mass loss after firing increase with increasing percentage of grinded olive stones. On the other hand, water absorption and apparent density decreased as GOS were added in the brick composition.

In the dried state, the clay bricks showed low linear shrinkage. In this drying step, it is adequate to obtain a low value of linear shrinkage in order to avoid cracks, fissure, and warpage. The linear shrinkage has a small increase because of the water content which increased in proportion to additions (Table 2). As may be observed, all clay brick pieces exhibited low firing linear shrinkage, varying within a range from 1.63 to 2.85% (Table 4), considered being within the safety limits for industrial production of clay bricks. Fired clay bricks must have a firing linear shrinkage lower than 8% in order to retain good mechanical performance (30) as a large contraction could create problems as it may cause tension and breakage (21). In Table 4, firing linear shrinkage clearly depends on the GOS wt% used. It occurs in sample with the addition of GOS a contraction, which could be related to firing temperature increase in the furnace caused by combustion of GOS containing oil.

The total mass loss after firing of samples studied varies between 14 and 21% (Table 4). When bricks samples are fired the organic matters of GOS are driven off. Indeed, the addition of GOS into the clay mixture creates porosity in the system during the process (drying and firing) by dehydroxylation and carbonate decomposition (e.g. mineral carbonates from clay and organic ones from GOS).
The results indicate that the incorporation of 5 and 10 wt% of GOS is beneficial for manufacturing good-quality bricks, obtaining an apparent density of 1.42 and 1.32 g/cm^3 respectively. In (19) the value obtained with 10 wt% of wet pomace was 1.42 g/cm^3.

Figure 5 illustrates the weight loss between 100 °C and 340 °C of the GOS. This formation of voids leads to a decrease in mass since air is lighter than both clay and GOS. Increasing the percentage of GOS has caused a reduction in apparent density (Table 4).
The main reason is the burning of these additions of GOS. Thus, in order to retain good performance, mass loss should remain below 15% (30). As for linear shrinkage, it is not possible to compare the different additives in clay bricks. Depending on their characteristics (chemical composition, density), the results are completely different.

To ensure the engineering quality of a material, especially for building construction use, mechanical testing is the essential criteria. Compressive strength of bricks samples at raw state has increased proportionally to the percentage of GOS. The cellulosic materials contained in olive stones have cellulose fibers and are as a binding agent of the brick's structure before firing. Santos et al. reported that the purpose of the fiber reinforcement is to improve mechanical properties (27). This increase is useful to reduce the falls due to the displacement of the bricks. Figure 7 illustrates this for wt% of GOS.
In Figure 7, the compressive strength of fired samples has decreased with the increase of additions percentage. The decrease in apparent density of the material, due to the creation of porosity has important consequences concerning the product's mechanical resistance. However, the values are still higher than that required by the Algerian norm which requires a bricks compressive strength between 10 and 40 MPa for use in construction (NA 5023) (31). The percentage of the decrease compared to the control sample reached 37.2 % for a GOS addition of 10 wt%. The compressive strength of control sample is lower than 40 MPa. However, we can recommend the percentage of additions until 5 wt% to limit the drop in compressive strength. According to industrial standards, a traditional brick to be sufficiently strong must not have a compressive strength below 10 MPa (30). For the samples shown in table 3, all are above this recommended limit. In (19) the value of 40.22 MPa with 10 wt% of dry pomace was higher compared with10 wt% of GOS.

It was also observed that the clay bricks presented flexural strength between 3.83 and 8.62 MPa, being acceptable for industrial production of clay bricks (Figure 7). Increasing wt%

GOS does not improve the compressive and flexural strength. These mechanical properties are related to the pores formed during firing.

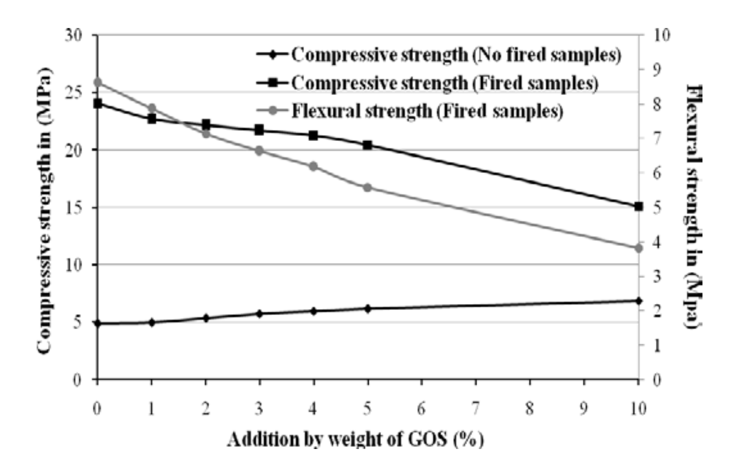


Figure 7. Compressive and flexural strength of samples according to wt% of GOS

Water absorption is an important factor affecting the durability of clay brick. When water absorption infiltrates the bricks, it decreases the durability of bricks. Water absorption of these fired clay bricks was determined using the standard procedure NA 1957 (28).
The water absorption coefficient was calculated using equation [1]. According to NA 1957 (28), the optimum value of water absorption coefficient is considered to be less than 30 %. In this study the water absorption coefficient of clay bricks was in the range of 18-27%.
Bricks with additions absorb less water from the mortar. This characteristic is an advantage because the bricks without additions absorbs much of the mortar's water and causes its crumble implying a poor bond. The absorption water coefficient (Figure 8) and water absorption (Table 3) have decreased with increasing additions.
The GOS additions in the sample were burnt out through the process of firing leaving abundant closed pores in clay bricks. Water absorption is related to the volume of the open pores due to the decomposition of carbonates containing in clay. Oil present in GOS can increase the firing temperature in the furnace during combustion of GOS, which thereby refines the open pores due to the decomposition of carbonates. However, water absorption is not related to the closed-pores formed by calcination of GOS. This justifies the improved lower water absorption (Table 4). Water absorption indicated that the changes in the results were due to the type of porosity formed by the quantity and the type of waste (32).

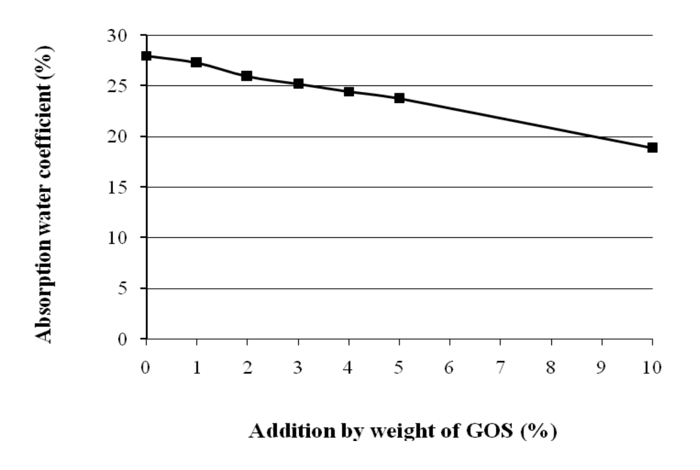


Figure 8. Absorption coefficient water according to wt% of GOS

The pore structure of the clay brick made from pure clay (control sample) consists mainly of pores with the size of 0.06 to 1 µm (Figure 9). These pores must be appearing due to the dehydroxylation and carbonate decomposition during the process (drying and firing), which are present in the clay, according to chemical analysis, loss on ignition is reaching up to 15.32 %. As is shown on Figure 9, the porous structure of the clay brick with 5 wt% GOS has been fully developed.
The pore size is between 100 and 500 µm. The olive stone was ground leading to a mean particle diameter of 500 µm. GOS, thanks to their organic substances content, during their combustion, bring an energetic pressure in the bricks firing phase and act as closed pores forming agent. Most of the closed pores in clay brick with 5 wt% GOS have a diameter of 200 µm.
The contraction of these closed pores is related to the depression, which was created during emission of CO_2 due to the combustion of the organic matter content in the GOS and elimination of chemical combination water of the clay. Formation of the more homogenous porous structure is favourably impacted by using the GOS containing oil.

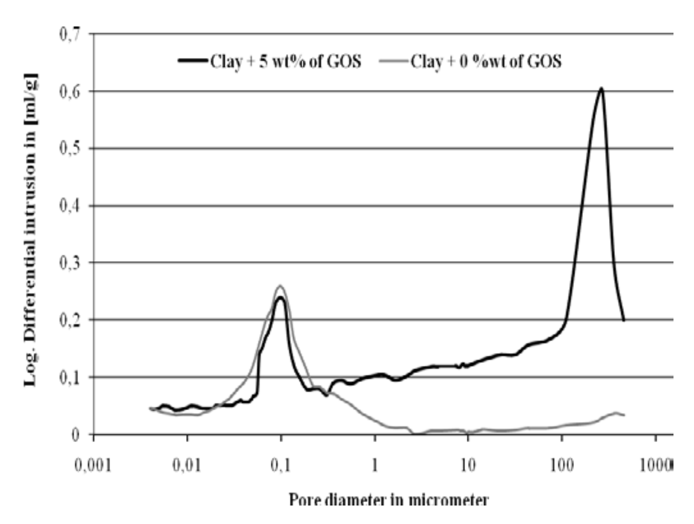


Figure 9. Comparison between pore size distribution of clay containing 5 wt% of GOS with the control sample (0 wt% addition)

The insulation capacity of the porous fired clay bricks was determined by measuring thermal conductivity. The relation between thermal conductivity and apparent porosity of the clay bricks with GOS addition could be observed in Figure 10. It is evident that increasing the percentage of GOS caused more porosity. The results show that higher percentages of GOS induce low thermal conductivity to the samples. The thermal conductivity of fired clay brick with 5 wt% and 10 wt% of GOS decreased of about 20% and 57% respectively compared to fired clay brick without addition.
The thermal conductivity value with 10 wt% of dry pomace in (19) was 0.72 W/mK. This value is smaller than obtained in sample with 10 wt% of GOS. This is as a result of the increase of air volume obtained by the burning of the GOS, a process which leads to closed pores forming within the samples to make them poor thermal conductors and hence, good backup insulators. From the results, it can be deduced that thermal conductivity decreases with increases in fired clay bricks apparent porosity (Figure 11). Different behaviour was found by other authors depending on the nature and quantity of pore-forming agents added to the mixture. The highest values were obtained for olive mill solid residue (OMSR 15% used by La Rubia-García et al. (19) with a decrease of about 70%. The smallest decreases (around 7-10%.) are found for bagasse from brewery, and urban sludge samples (BFB 2.5% and SDG urban 15% for Eliche-Quesada et al. (32).

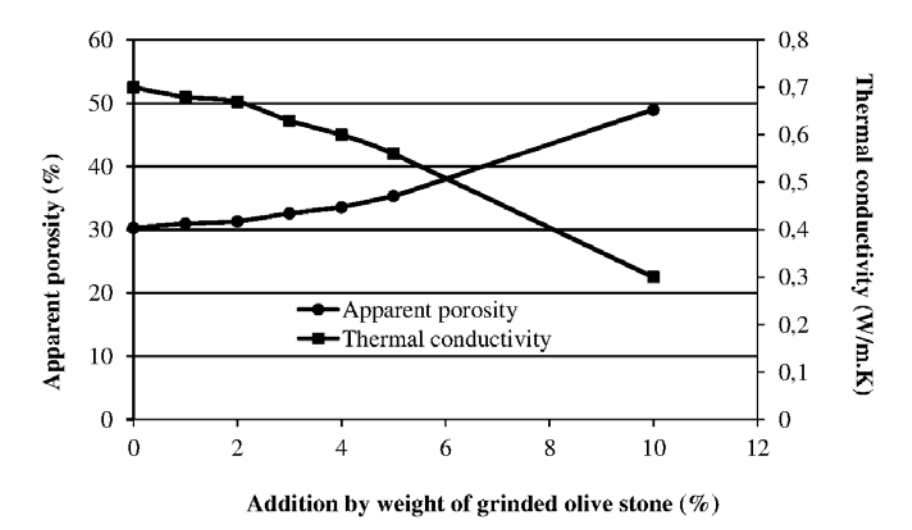


Figure 10. Relation between thermal conductivity and apparent porosity according to the percentage of additions

6. CONCLUSIONS

This study investigated the properties of manufactured bricks produced with clay and GOS. The following conclusions can be drawn from the experimental study. The results obtained indicate that the incorporation of the GOS decreases the water absorption and the thermal conductivity of fired clay bricks. However, this decrease in water absorption may have positive effects when these fired clay bricks are used. This characteristic is an advantage because the bricks without GOS additions absorbs much of the mortar's water and causes its crumble implying a poor bond. These GOS could act as an organic closed-pore forming agent in clay bricks and increased the porosity, thus improved the thermal conductivity. GOS containing oil are easily consumed during the firing and with their combustion; they contribute to increase the temperature in the furnace. This allows economic use of the energy needed for firing. Thus, utilisation of GOS has been encouraged as one of the most cost-effective alternative additions that could be used in fired clay brick manufacturing.

REFERENCES

1. Raut, S.P.; Ralegaonkar, R.V; Mandavgane, S.A. (2011) Development of sustainable construction material using industrial and agricultural solid waste: A review of waste-create bricks. Construction and Building Materials 25 [10], 4037-4042. http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.04.038.
2. Demir, I.; Baspinar, M.S.; Orhan, M. (2005) Utilization of kraft pulp production residues in clay brick production. Building and Environment 40 [11], 1533-1537. http://dx.doi.org/10.1016/j.buildenv. 2004.11.021.
3. Russ, W.; Mortel, H.; Pittroff, R.M. (2005) Application of spent grains to increase porosity in bricks. Construction and Building Materials 19 [2], 117–126. http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2004.05.014.
4. Raut, S.P.; Ralegaonkar, R.V.; Mandavgane, S.A. (2013) Utilization of recycle paper mill residue and rice husk ash in production of light weight bricks. Archives of civil and mechanical engineering 13 [2], 269-275. http://dx.doi.org/ 10.1016/J.conbuildmat.2012.02.035.
5. Vichaphund, S.; Intiya, W.; Kongkaew, A.; Loykulnant, S.; Thavorniti, P. (2012) Utilization of sludge waste from natural rubber manufacturing process as a raw material for clay-ceramicproduction. Environmental Technology 33 [22], 2507-2510. http://dx.doi.org/10.1080/09593330.2012.668941.

6. Turgut, P.; Yesilata, B. (2008) Physico-mechanical and thermal performances of newly developed rubber-added bricks. Energy and Buildings 40, 679-688. http://dx.doi.org/10.1016/j.enbuild.2007.05.002.
7. Basegio, T.; Berutti, F.; Bernades, A.; Bergmann, C. P. (2002) Environmental and technical aspects of the utilization of tannery sludge as a raw material for clay products. Journal of the European Ceramic Society 22, 2251-2259. http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00024-9.
8. M. Sutcu, M.; Akkurt, S. (2009) The use of recycled paper processing residues in making porous brick with reduced thermal conductivity. Ceramics International 35, 2625-2631. http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.02.027.
9. Demir, I. (2006) An investigation on the production of construction brick with processed waste tea. Building and Environment 41 [9], 1274-1278. http://dx.doi.org/ 10.1016/j.buildenv.2005.05.004.
10. Demir, I. (2008) Effect of organic residues addition on the technological properties of clay bricks. Waste Management 28 [3], 622-627. http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2007.03.019.
11. Barbieri, L.; Andreola, F.; Lancellotti, I,; Taurino. R. (2013) Management of agricultural biomass wastes. Preliminary study on characterization and valorisation in clay matrix bricks. Waste Management 33 [11], 2307-2315. http://dx.doi.org/ 10.1016/j.wasman.2013.03.014.
12. Abdul Kadir, A,; Abbas Mohajerani, A. (2011) Bricks: An excellent building material for recycling wastes - a review. Proceedings of the IASTED International Conference July 4 - 6, 2011 Calgary, AB, Canada. Environmental Management and Engineering (EME 2011). http://dx.doi.org/10.2316/P.2011.736-029.
13. Martinez -Cartas, M.L.; Eliche-Quesada, D. ; Cruz-Pérez, N. Corpas-Iglesias, F. A. (2012) Utilization of bagasse from the beer industry in clay brick production for building. Materiales de Construccion 62 [306], 199-212. http://dx.doi.org/10.3989/mc.2012.63410.
14. Viruthagiri, G.; Sathiya, P. S.; Shanmugam, N. (2014) Reuse of Sugarcane Bagasse Ash (SCBA) for Clay Brick Production. Indian Journal of applied Research 4, 1-5. http://dx.doi.org/10.15373/2249555X.
15. Cultrone, G.; Sebastián E. (2009) Fly ash addition in clayey materials to improve the quality of solid bricks. Construction and Building Materials 23 [11], 78–84. http://dx.doi:10.1016/j.conbuildmat.2008.07.001
16. El-Mahllawy, MS. (2008) Characteristics of acid resisting bricks made from quarry residues and waste steel slag. Construction and Building Materials. 22, 1887–1896 http://dx.doi:10.1016/j.conbuildmat.2007.04.007.
17. Xavier, G. C.; Saboya, F.; Maia, P. C.; Alexandre, J. (2012) Durability of fired clay bricks containing granite powder. Materiales de Construccion 62 [306], 213-229. http://dx.doi.org 10.3989/mc.2012.60710.
18. Barreca, F.; Fichera, C.R. (2013) Use of olive stone as an additive in cement lime mortar to improve thermal insulation. Energy and Buildings 62, 507–513. http://dx .10.1016/j.enbuild.2013.03.040.
19. La Rubia-García, M.D.; Yebra-Rodríguez, A.; Eliche-Quesada, D.; Corpas-Iglesias, F.A.; López-Galindo, A.(2012) Assessment of olive mill solid residue (pomace) as an additive in lightweightbrick production. Construction and Building Materials. 36, 495–500. http://dx.doi: 10.1016/j.conbuildmat.2012.06.009.
20. De la Casa J.A.; Romero, I.; Jiménez, J.; Castro, E. (2012) Fired clay masonry units production incorporating two-phase olive mill waste (alperujo). Ceramics International 38 [6], 5027-5037. http://dx.doi:10.1016/j.ceramint.2012.03.003.
21. Mekki, H.; Anderson, M.; Benzina, M.; Ammar, E. (2008) Valorization of olive mill waste water by its incorporation in building bricks. Journal of Hazardous Materials 158, 308–315. http://dx.doi:10.1016/j.jhazmat.2008.01.104.
22. Mekki, H.; Anderson, M.; Amar, E.; Skyrratt, G.; Benzina, M. (2006) Olive oil mill waste water as a replacement for fresh water in the manufacture of fired clay bricks.

Journal of Chemical Technology & Biotechnology 08 [81], 1419-1425. http://dx.doi: 10.1002/jctb.1579
23. Eliche-Quesada, D.; Iglesia-Godino, F.J.; Pérez-Villarejo, L.; Corpas-Iglesias, F.A. (2014) Replacement of the mainly fresh water by wastewater olive oil extraction in the extrusion of ceramics bricks, 10, 68:659-666. http://dx.doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.07.017.
24. De la Casa, J.A.; Castro, E. (2014) Recycling of washed olive pomace ash for fired clay brick manufacturing Construction and Building Materials 61, 320–326 http://dx.doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.03.026.
25. Neves Monteiro, S.; Fontes Vieira, C.M. (2014) On the production of fired clay bricks from waste materials: A critical update. Construction and Building Materials, 68, 599–610. http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.07.006.
26. Zhang, L. (2013) Production of bricks from waste materials – A review. Construction and Building Materials 47, 643–655. http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.05.043.
27. Santos, S. F.; Tonoli, G.H.D.; Mejia, J.E.B.; Fiorelli, J.; Savastano Jr, H. (2015) Non-conventional cement-based composites reinforced with vegetable fibers: A review of strategies to improve durability. Materiales de Construccion 65 [317]. http://dx.doi. org/10.3989/mc.2015.05514.
28. NA 1957 (Algerian Normes 1995). Briques de terre cuite - Détermination du coefficient d'absorption d'eau [Firing Clay bricks- Determination ofwater absorption coefficient].
29. NF P 94-051 (French Normes 1994). Détermination des limites d'Atterberg. Limite de liquidité à la coupelle-Limite de plasticité au rouleau [Determination of the Atterberg limits. Liquid limit-plastic limit].
30. Weng, C.H.; Lin, D.F.; Chiang, P.C. (2003) Utilization of Sludge as Brick Materials. Advances in Environmental Research. 7, 679–685. http://dx.doi:10.1016/S1093-0191(02)00037-0.
31. NA 5023 (Algerian Normes 1995). Briques de terre cuite - Détermination de la résistance à la compression des briques. [Firing Clay bricks- Determination of compressive strength of bricks].
32. Eliche-Quesada, D.; Martínez-García, C.; Martínez-Cartas, M.L.; Cotes-Palomino, M.T.; Perez-Villarejo, L.; Cruz-Perez, N.; Corpas-Iglesias, F.A. (2011) The use of different forms of waste in the manufacture of ceramic bricks. Applied Clay Science 52, 270-276. http://dx.doi.10.1016/j.clay.2011.03.003.

Authors:

Arezki Samia
Chelouah Nasser
Tahakourt Abdelkader

Laboratoire de Génie de Construction et d'Architecture
Faculté de Technologie
Université de Bejaia, Algérie

Bogdanov, A.N.; Abdrakhmanova, L.A.; Khozin V.G.

Modification of clay raw material by Polyfunctional additions

1. Indroduction

Ceramic wall materials, find application in construction already for more than one thousand years. In modern building industry the ceramics occupies one of the leading places among similar materials thanks to a complex of physics and technology, operational, esthetic and ecological properties. The houses built from a ceramic brick have power - and resource-saving properties, providing comfortable conditions for accommodation. Having high durability, the wall ceramics allows to lower costs of service and the maintenance of buildings.

Speaking about front ceramics, modern ceramic industry produces wide color scale of a ceramic brick of volume coloring and superficial dressing. It is possible to refer putting glazes and engobes, the ceramics received as a result of recovery roasting, and also the painted ceramic stones to superficial dressing of a front brick. Researches of the present article belong to area of receiving ceramics of volume coloring of light tones from red-burned clay raw materials. The main complexity in bleaching of a crock on the red-burned clays consists in ensuring uniformity of coloring of a front surface, in view of inconstancy of structure of the light-burning-down clay raw materials in the mass of a pit. For bleaching of ceramics it is offered to use as the oil production withdrawal clarifying additives – the oil slime utilization product (OSUP).

Quality and appearance of any wall ceramics, in the conditions of good technical security of modern ceramic plants, in big degree is defined by properties of the applied clay raw materials. In production of wall ceramics, loams, low-plastic and highly sensitive to drying, which use complicates technological process generally find application, demanding special attention to a drying stage at which the main quantity of scrap is formed. The reason of emergence of drying deformations, as we know, consists in development of the internal tension in a raw when drying leading to disclosure of drying cracks. A preliminary putting of clay in cones, and also its mechanical activation, grind and crushing at a stage of a mass preparation aren't sufficient for receiving qualitative clay raw materials therefore clay weight is exposed to modification, generally high-plastic clays which stocks aren't great and not anywhere. Application instead of high-quality clays of production of low-tonnage construction chemistry, in particular the surface-active substances (SAS) is actual for improvement, first of all, of technological and drying properties of low-plastic clay raw materials, highly sensitive to drying.

2. Clarification of ceramics on a basis of red-burned clays

The question of clarification red-burned clay raw materials is rather well studied by carbonat containing additives [1,2]. Besides application marlaceous clay chalk raw materials for these purposes the wide range of high-calcic technogenic raw materials, for example, watercleaning sludges [3], etc. is offered. In most cases the quantity of a carbonate containing additive is offered to be chosen so that the ratio of oxides was kept in CAO/Fe_2O_3 on furnace charge level 4. Thus, application the carbonat

containing of materials is, perhaps, the main method of clarification of a crock from red-burned clay raw materials.

Efficiency of a carbonat containing additive of difficult material structure (PUN) in the form of mineral powder with adsorbed on its surface organic parts (10%), more, consisting of high-molecular paraffin hydrocarbons is shown in the present article. The polyfunctionality of action of an additive is revealed. The choice of PUN is proved by its multi-tonnage, the high maintenance of CAO (27,95%), existence in a mineral component of clay minerals (smektit, mica, chlorite of 20%), calcic minerals: calcite (12%) also portlandit (23%), more smoothly (field spars of 4%). The assumption is supposed that existence in structure of the high-molecular paraffin fractions capable to burn out at high-temperature roasting, interfering, owing to reaction of restoration of trivalent oxide of iron, hematite crystallization, has to strengthen the clarifying action of carbonates.

For the comparative analysis of extent of clarification of ceramics from red-burned clays at PUN modification of 2 loams of similar mineral structure differing in the double content of oxide of iron from among clay raw materials of the Yaushsky field of the Republic of Chuvashia and the Klyuchishchensky field of the Republic of Tatarstan are selected. So, Klyuchishchensky loam for 26% consists of a smektit, Fe_2O_3 on the level of 3%. Whereas Yaushskiysuglinok contains 23% of a mixed-layered mineral – illit-smektit, at the maintenance of Fe_2O_3 – 6,5%. The content of kaolinite and mica at both loams are of the same order.

On the example of modification of loams of the Yaushsky field of the Republic of Chuvashia the polyfunctionality of PUN expressed besides the clarifying effect, in considerable decrease in sensitivity of clay weight to drying against strong thinner effect and deterioration of plastic properties of the masses (Abb.1) is shown. At the introduction of PUN to clay raw materials increases the forming humidity from 20% to values of 24-28% is observed. Besides decrease in sensitivity of clays to drying, positive influence of PUN on clay furnace charge consists in decrease in air and fire shrinkage of a raw (Tab.1), and also in lack of shrinkable deformations.

The chromaticity and degree of lightness average on a surface of samples from initial and modified 50% of PUN of clay raw materials burned at a temperature of $1100^{O}C$ were analysed in RGB and CIELAB systems (Tab.2). For identification of the nature of the clarifying effect, besides samples from initial Klyuchishchensky clay (sample 1) and the modified PUN of clays of Klyuchishchensky (sample 3) and Yaushsky (sample 4) fields were analysed the klyuchishchensky sample loam modified by mineral part of PUN after extraction (a sample 2) which effect of clarification is expressed not so considerably (Tab.2). It is visible (Tab.2), at modification PUN that big extent of clarification is characteristic for more high-ferruterous loam of the Yaushsky field.

The analysis of mineral structure of ceramics revealed presence at samples from Klyuchishchensky clay of a big share of a X-ray amorphous phase (to 33%). With increasing the content of PUN batch structure up to 25% and more, the content of hematite in all cases decreases to 2% and less. At introduction of mineral part of PUN after extraction the amount of educated hematite decreased not so considerably and made about 7%.

The above described results of researches allow to confirm the assumption of strengthening of effect of clarification red-burned clays with the high-calcic waste

enriched with high-molecular paraffin fractions which oxidation reduces the level of hematite crystallization – the main mineral painting ceramics in red tone.

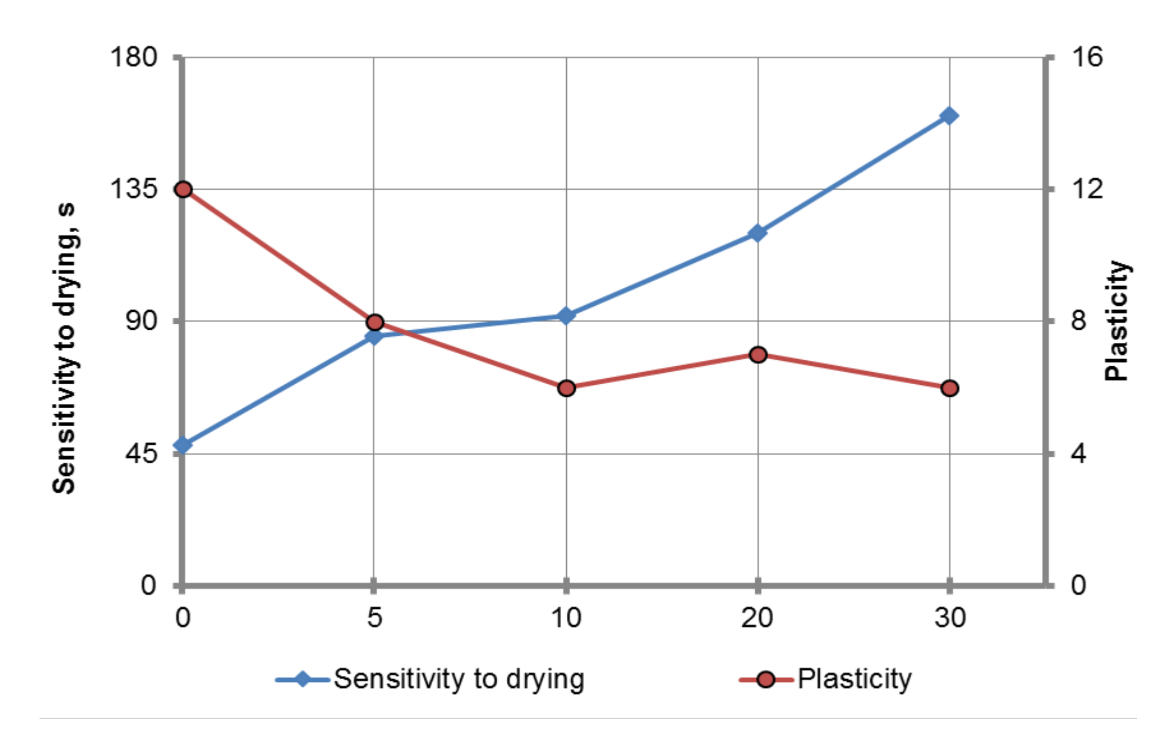


Abb.1: Technological properties of the Yaushsky field

Tab.1: Shrinkage of a raw of the Klyuchishchensky field

Content PUN%	shrinkage	
	air, %	fire, %
0	9,03	4,24
5	4,51	1,79
10	4,77	0
15	4,3	0,93
20	2,89	1,01
30	**0,36**	**3,53**

Tab.2: The analysis of extent of clarification of samples in RGB and CIELAB systems

Color System	sample			
	1	2	3	4
R	123,5	160	200	224,4
G	26,5	75,4	159	181,2
B	0	31,2	120	140,2
L*	**23,761**	**42,247**	**68,338**	**76,643**
a*	40,336	32,245	9,941	10,083
b*	38,809	41,015	26,126	26,797

3. An influence assessment surfactant on technological properties of clay raw materials.

Need of an industrial batch testing from the modified loam PUN which considerably lost the connectivity and plastic properties demanded an adaption under a way of the plastic formation which found a wide circulation. For the purpose of improvement of technological properties of similar furnace charges, as well as any low-plastic clay

loams the surface-active substances (SAS) were tested. For example, application of S-3 allowed to increase plasticity number with 6 to 9, having provided satisfactory of forming strongly exosting masses.

The assumption was the basis for researches that changing a condition of the water which is carrying out a role of temporary softener, perhaps directed change of plastic and forming properties of clay weight. In our technology the way of preparation of clay mass of normal forming humidity as solutions various surfactant (0,01 - 5%) is chosen.

In order to achive the similar purposes surfactant were tested from the number of anion-active. In the subacidic water environments created by Surfactants the recharge on chips and side surfaces of particles, with formation different named of the loaded (heteropotential) sites on which there can be an adsorption of molecules surfactant from water solutions [4] is possible. From all variety the anion-active surfactant for researches LST (lingosulfanet technical) and two surfactant of production of Arkema firms (France) and "Movecreate" (Italy), respectively were selected. The last two surfactant makes a basis imparted the copolymer of an acrylic polikarboksilat and polyethyleneglycol stabilized by sodium chloride. "Arkema" is presented by 40% water solution, dopirovanny 0,1% of MUNT. A trade dress of "Movecreate" – dry powder.

Introduction surfactant in small doses (0,01%) allowed to improve considerably plastic properties of masses, especially, containing quartz sand. Besides the predicted improvement of appearance of pottery similar modification led to growth of syrtsovy durability to 9% (characterizes the connecting ability) and to essential hardening of a crock after roasting. Are given as an example (Tab. 4) results of modification of clay of the Klyuchishchensky field, and indicators of the modified crock managed to be approached to crock indicators from furnace charge into which structure high-plastic (Salmanovskaya) clay with number of plasticity 25 was entered.

Introduction surfactant allowed to reduce normal forming humidity of clay furnace charge (to 20%). Some water from mixing with the surfactant solution in the clay passes into the free category. In practice for decrease the steam formatiom during the drying process, it is possible to reduce forming humidity by the corresponding amount of the released water that as a result can have positive impact on drying properties of a raw and promote hardening of a crock.

Surfactant influence on kinetics of drying of a raw is traced on Bigott's curves reflecting change of shrinkage at humidity loss (Abb. 3). At the first stages of drying shrinkage growth, against decrease in intensity of loss is noted by a raw of the humidity determined by growth of elasticity of capillaries with optimization of capillary and porous structure of a raw. Further the intensification of decrease in moisture content of a raw has any more no impact on the shrinkable phenomena that limits development of drying deformations. And growth of critical humidity from 14% to 22% for poor-consistent clay (Tab.5) allows to pass earlier when drying of the modified raw to more "rigid" mode. Similar change of critical humidity testifies to bigger degree of connectivity of water in a raw that is caused by the interaction of molecules surfactant with water leading to growth of elasticity of system a clay particle – sand.

Tab.4: An influence assessment surfactant on properties of samples from Klyuchishchensky clay

Composition of charge % (clay / sand / 0.01 SAW)	Plastisity	The density of the raw , kg / m3	The density of the crock , kg / m3	Total Shrinkage ,%	Compressive strength, MPa
80% Klyuchishchensky + 20% Salmanosky	**18**	**2086**	**1802**	**10,5**	**26,9**
100 / - / -	14	1999	1803	10,8	16,0
100 / - / Arkema	15	2003	1809	8,6	16,4
100 / - / Movecreate	16	2038	1838	10.2	23,9
100 / - / ЛСТ	13	2053	1836	9,4	23,9
85 / 15 /-	6	2018	1819	9,8	10,8
85 /15 / Arkema	15	2004	1818	6,6	18,4
85 / 15 / Movecreate	16	2056	1855	8,5	26,3
85 / 15 / ЛСТ	13	2033	1843	7,1	19,2

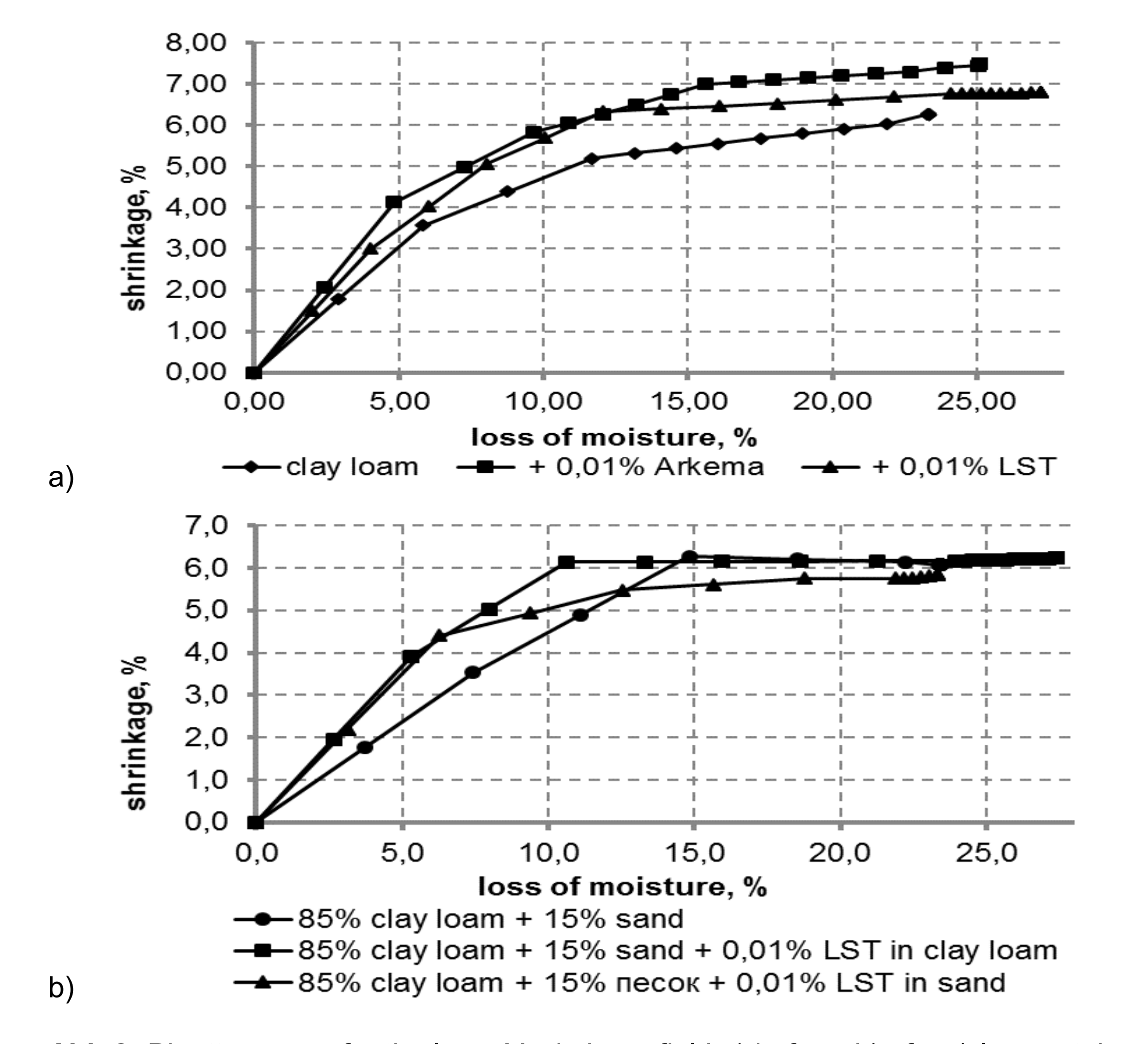


Abb.3: Bigotta curves for the loam Yashskogo field a) before; b) after (clay contains 15% of quartz sand)

Tab.5. Critical humidity for clay loam deposits Yaushskogo

Critical humidity, %					
Before			After (clay contains 15% of quartz sand)		
Initial clay	+0,01% Arkema	+0.01% LST	Initial clay	+0,01% Arkema	+0.01% LST
19	20	20	14	22	20

Modification of clay weight surfactants solutions allowed to improve considerably strength properties of a crock after roasting with the greatest positive effect at modification of otoshchenny clay weight, especially at presence surfactant of Arkema firm. Growth of durability in this case made 76%.

4. Conclusions

As a result of the modification red-burned loams, low-plastic, highly sensitive to drying loam, by the high-calcic withdrawal of PUN enriched high-molecular paraffin fractions, strong lightening effect for ceramics is obtained. A modification of the surfactant, besides increase the placticity of strongly poor of furnace charges, has improved drying properties of clay raw materials, which has a positive impact on the performance characteristics of ceramics and can afford to renounce to use the high plastic clay in favor of more technological modifiers.

Literatur / References

[1] Yatsenko ND Vilbitskaya NA, Golovanov SP, Zubehin AP, VP *Ratkova: Intensification sintering calcium ceramic materials*, Glass and Ceramics, 9 (2000), S.32-34

[2] SP Golovanov, Zubehin AP Lihota OV: *Bleaching and intensification of sintering ceramics clay using iron*, Glass and Ceramics, 12(2004), S. 9-11

[3] Yatsenko ND, VP Ratkova *Patterns of staining ceramics based on fusible clays:* Glass and Ceramics, 1(2006), S.20-21

[4] Osipov VI, Sokolov VN Eremeev VV: *Clay tires oil and gas fields,* Moscow, Nauka, 2001

Ansprechpartner / Autors:

Bogdanov Andrey BogdanovAN@kgasu.ru; gold04@mail.ru
Kazan State University of Architecture and Engineering
Zelenaya Str., 1 - 420043 Kazan, Tatarstan, Russia

Steinbauer V. and Herwegh M., University of Bern, CH
Bühler T., Raso R., Univ. of Applied Sciences FHNW, Muttenz, CH
Kaufmann, J., EMPA, Dübendorf, CH
Zurbriggen R., Akzo Nobel Chemicals AG, Sempach Station, CH

Understanding hail impacts on External Thermal Insulation Composite System (ETICS)

1. Abstract

High-speed camera recordings are a very helpful tool to understand hail damage on External Thermal Insulation Composite Systems (ETICS). Two experiments were conducted to investigate (a) the behavior of the hail stone and (b) the evolution of fractures in the mortar layers during impact. For test setup (a) ETICS sample plates were tested according to VKF Prüfbestimmung Nr. 8 (Vereinigung Kantonaler Feuerversicherungen, 2011) with ice balls of 40 mm diameter. The performance of the impactor was recorded by high-speed camera. During the impact process, the ice ball first slides along the surface before starting to rotate and escaping the sample at an angle of 35-45° with respect to the surface. In impacts with energies higher than 6 J, the iice ball-becomes smashed during the impact and the pieces slide along the surface at a low angle (5-40°). Consequently, a lower maximum impact depth and a maximum compressive strength in the order of the inherent strength of the ice can be assumed.
In experiment (b) the impact process of a 0.5 kg steel ball on sample stripes of 5x50 cm were recorded by high speed camera. This analogue experiment allows observation of in situ fracture formation in the mortar during impact. The first fractures evolve directly beneath the impactor growing from the insulation board (expanded polystyrene, EPS) towards the mesh at an angle of 90° with respect to the surface. At a later stage (3.3 ms after impact start for a 10 J impact) a second set of fractures forms at the bending point, propagating from the surface inward. Reaching the mesh, all fractures propagate along the mesh. It can be concluded that fractures preferentially form in domains of maximum bending.

2. Introduction

External Thermal Insulation Composite Systems (figure 1) are a leading technology in house insulation in central Europe. The heart of the system is an insulation plate (expanded polystyrene, EPS) applied to the outside of a house wall. For reasons of aesthetic and protection, the insulation layer has to be covered. A two layer composite system consisting of a mineralic mortar layer (base caot), reinforced by a glass fiber mesh, and an organic render (top coat) represent the most common solution. One of the major threats to ETICS facades is hail. As recent storm events have shown, severe damage with depressions and fractures can be the result of hail stones hitting the ETICS at high

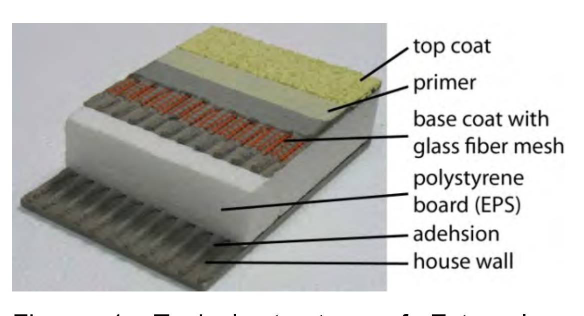


Figure 1: Typical structure of External Thermal Insulation Composite System

speed (Stücki & Egli, 2007). In order to improve the system's durability, high-speed camera recordings were used to understand damage, and damage evolution, during hail stone impact. In this study, two experimental setups are applied: setup (a) uses ice ball impacts at different impact energies to investigate the processes during the contact between ice and the ETICS surface as well as the fracturing of the ice. In setup (b) steel ball impacts on small strips of ETICS are recorded to observe fracture formation within the base coat and top coat.

2. Experiment (a): Ice ball and sample surface

Ice balls of 40 mm diameter were shot at standard ETICS sample plates (50 x 100 cm) at different speeds. The impact angle was 45° and the sample surfaces were wetted shortly before impact. A high-speed camera (Modell Motion Pro Y, 6000 fps) was used to record the impact process. All experiments were carried out at FPC Flüeler Polymer Consulting according to VKF Prüfbestimmung Nr. 8.

2.1. Results

The impact process can be divided into two stages: in the first, very short (< 0.7 ms), phase immediately after hitting the sample, the impactor slides along the surface (figure 2, images 2-3) for about 0.5 - 2 mm (3-15 J). After that, the ice ball starts to rotate and rolls along the surface while still indenting the sample (phase two, figure 2, images 4-7). Having reached the maximum impact depth of 4-12 mm (3-15 J, figure 2, image 5), the impactor bounces back at an angle of 35-45° (3-15 J) relative to the surface. It exits the sample after having rotated about 10-20 mm (3-15 J). For low impact energies, the impactor stays intact.

In high-speed impact tests (impact energies > 6 J), the ice ball breaks shortly (0-0.33 ms) after hitting the sample surface (figure 3, image 3). The degree of degradation is higher for higher impact energies. Medium energies (6-10 J) lead to a breaking into 2-5 parts while higher energies lead to fragmentation into a large number of small-sized fragments. The resulting ice splash slides along the surface at a low angle (5-40°, figure 3, images 5-7).

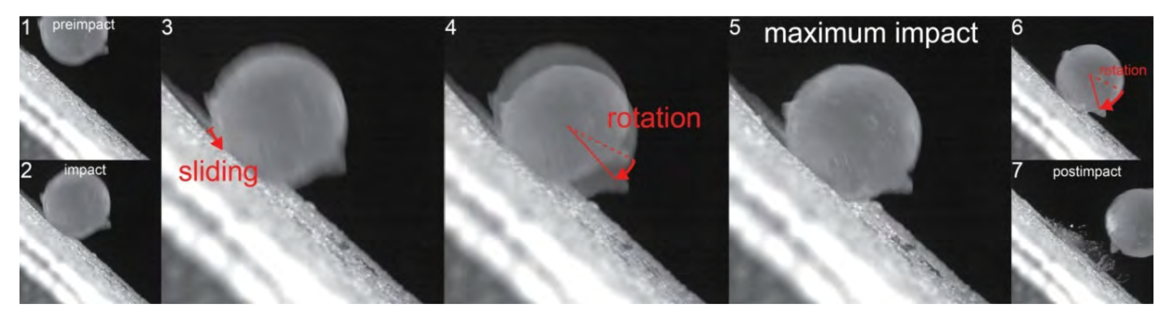


Figure 2: High-speed camera recording of an ice ball (40 mm diameter) shot at ETICS sample (impact angle 45°, impact energy of 5 J). While indenting, the impactor first slides along the surface (2-3) before starting to rotate (4-7). Maximum indentation depth is 10 mm

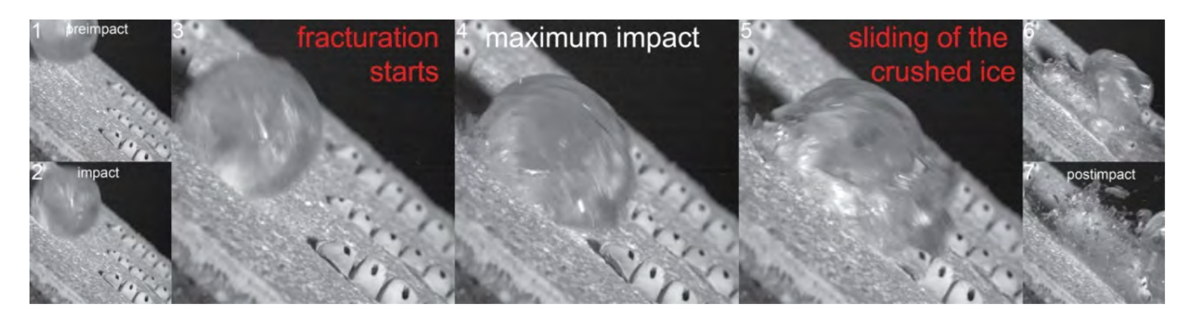


Figure 3: High-speed camera recording of an ice ball (40 mm diameter) shot at ETICS sample (impact angle 45°, impact energy of 12 J). At high energies (> 6 J) the indenting hailstone is shattered immediately after hitting the sample (2-3). Instead of rolling, the ice splash slides along the surface (4-7) at a low angle (5 - 40°)

2.2. Experiment (b) Fracture Evolution within Base Coat and Top Coat

To investigate the timing of fracture formation, a simplified analogue setup was chosen. Impact tests performed on ETICS sample stripes (5x50 cm) were recorded by high-speed camera (figure 4). The camera was perpendicularly oriented with respect to the sample's long side. This setup allows direct observation of in situ fracture evolution within the sample. A 0.5 kg steel ball (r = 2.5 cm) served as impactor, which hit the sample surface at an impact angle of 45°. It has to be noted-, that due to the change in the sample geometry (sample stripe instead of sample plate), impact and damage pattern differ from the normal test setup according to ETAG 004 (Steinbauer et al., 2014). Impact amplitudes and damage areas are much higher in this experiment than in normal experiments, but comparison tests showed an agreement in general geometries, structures and processes. Experiments were carried out at Akzo Nobel Chemicals AG (Sempach Station, Switzerland) using a free-fall impact tube and a steel ball in accordance with ETAG 004. The experiments were monitored by a Modell Motion Pro Y high-speed camera (6000 fps).

2.3. Results

In accordance with experiment (a), in the initial part of the impact, the steel ball slides along the sample surface before beginning to rotate and finally escaping the sample at an angle of 45° (elastic reflection). The first observed fractures (figure 5 b, fracture set A) form directly beneath the impactor shortly after the first contact of the impactor with the sample. Starting from the insulation board, they grow towards the mesh at an angle of 90°. At the mesh, the fractures change direction and follow the mesh for several millimeters. As the impactor rolls along the surface, the position of maximum impact depth shifts and new fractures of set A form (figure 5 c). The average fracture distance for set A was 11 mm (+/- 2 mm).

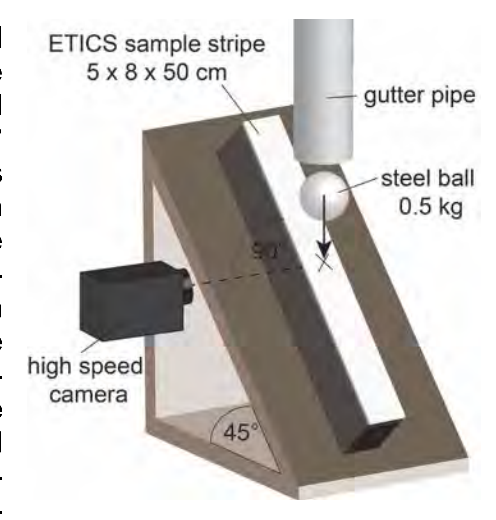


Figure 4: Test setup for experiment b), 0.5 kg steel ball falls on ETICS sample stripe in an angle of 45°. High speed camera is used to record fracture formation within the sample

A second fracture set (set B) appears after 3.3 ms (10J impact energy) at the point of maximum bending at a distance of 5-7 cm to both sides of

the impact center (figure 5 c). Fractures grow from the outside penetrating the top coat towards the mesh at an angle of 40-60°. At the height of the mesh, the fracture direction changes and follows the mesh for several millimeters. After the impact, all fractures were only visible at elevated magnification.

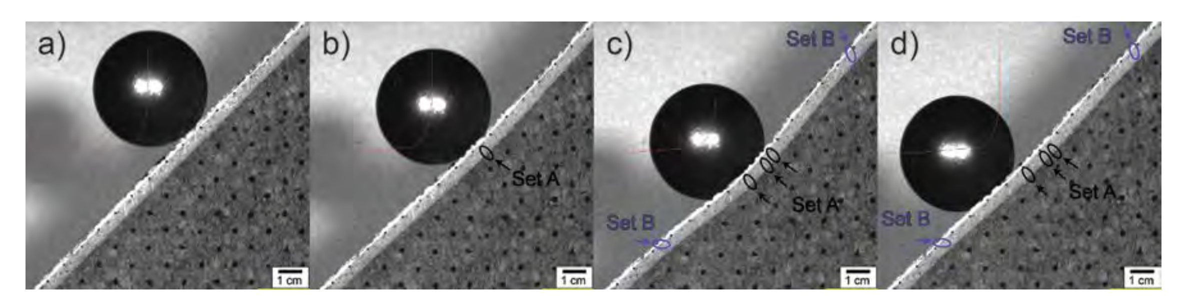


Figure 5: Deformation of the sample during the impact of a steel ball (10 J impact energy). a) Impact start, b) formation of internal fractures beneath the impactor (Set A), c) formation of surface fractures in the bending region (Set B), evolution of further fractures of Set A, d) exit of impactor

3. Discussion

Experiment (a) shows a dependency of the impact speed on the internal deformation of the impacting ice balls. At a distinct impact speed, a fragmentation of the ice ball can be observed. It can be concluded, that in low-energy impacts, the impactor is capable to persist internal deformation, while in high-energy impacts parts of the impacting energy are used up for fragmentation of the ice ball by brittle fracturing. It can therefore be assumed that impact stresses exceeding the fracture strength of ice would lead to further fragmentation of the ice ball and not to an increase in impact pressure (figure 6). This increase in deformation intensity is observed for increased impact energies in experiment (a). A maximum impact pressure for ice can be supposed. In addition to this maximum, the fragmentation leads to a distribution of the impact energy over a wider area and therefore to a lower local impact pressure in general.

The surface contact between the impactor and the ETICS surface is characterised by a short period of sliding followed by a rolling movement of the impactor. This behaviour indicates that frictional forces must be high enough to initiate the rolling. This rotation is supported by the spherical shape of the impactor. As natural hailstones show a wide variety of shapes, sliding might be more prominent in natural hail impacts than in our experiments. But as fractures directly related to the surface sliding could not be observed in the experiment (b), it is not likely that frictional forces exceeded the strength of the system.

Experiment (b) indicates fracture formation due to high strain in the sample (maximum impact depth of several millimeters to centimeters). Due to the soft insulation material, the impactor can easily compress the system. The mortar layers have to bend at high angles to follow this deformation. This high strain leads to the fracture formation of both sets A and

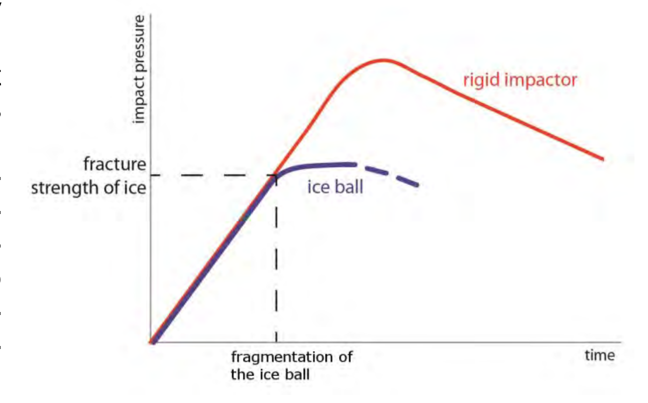


Figure 6: Illustration of the difference in impact pressure of a rigid impactor and an ice ball during impact

B in suspected areas of extension. Set A forms at an early stage where extension is highest in the part directly beneath the impactor. Set B forms when extensional forces, due to the bending at the shoulders, exceed the tensile strength of the sample. These fractures of set B are of special interest for the improvement of the system, as they penetrate the sample surface and therefore lead to a loss in the water resistance. Catching and diverting the fractures of sets A and B, the reinforcement mesh at the core of the base coat forms an important barrier in the system.

4. Conclusions

Understanding the ice balls internal deformation and the render systems behaviour upon impact is important to be able to design ETICS systems with high impact resistance. Both experimental setups helped to gain insight in the processes during hail impacts on ETICS. From the high-speed camera recordings of the impacting ice balls (experiment a) we learned the importance of frictional forces for the internal fragmentation of the ice ball and its implications on the maximum impact stress. A sample surface favouring the fragmentation of the hail stone might be a possibility to prevent damages at ETICS facades. The steel ball impacts on sample stripes (experiment b) shows the domains and the timing of cracking. Two different sets could be identified in domains undergoing tensile deformation at different times. This knowledge allows adjusting the render systems setup and material properties in a way, that fracture formation in these domains is prevented.

Literature

[1] ETAG 004 – *Guideline for European Technical Approval of External Thermal Insulation Composite Systems with Rendering*, Edition 2011, European Organization for Technical Approvals, Brussels, 2011

[2] Steinbauer V., Herwegh M., Bühler T., Zurbriggen R.: *Mechanical impact analysis and numerical simulation of External Thermal Insulation Composite Systems (ETICS)*. GDCh Bauchemie Fachgruppentagung, 6.-8.10.2014, Kassel, Germany, 2014

[3] Stucki, M., & Egli, T.: *Synthesebericht Elementarschutzregister Hagel.* In Tech. rep.. Präventionsstiftung der kantonalen Gebäudeversicherungen, 2007

[4] Vereinigung Kantonaler Feuerversicherungen (VKF): *Prüfbestimmung Nr. 08. Putz auf Aussendämmung*, Schweizerisches Hagelschutzregister HSR, Bern, 2011

Acknowledgements

We acknowledge the Commission for Technology and Innovation for financial support of Project No 13030.1 PFIW-IW and the Institute for Medical and Analytical Technologies, FHNW for kindly supporting us with the high-speed camera.

Contact

Veit Steinbauer
University of Bern
Institute of Geological Sciences
Baltzerstrasse 1+3
CH-3012 Bern

veit.steinbauer@geo.unibe.ch
Tel.: +41 (0)31 631 87 71

Eichhorn C.[a] ,Wolter, A.[a] , Eden W.[b],

(a: Technische Universität Clausthal, b: Forschungsvereinigung Kalk-Sand e.V.)

Einsatz von natürlichen Schwermineralsanden zur Steigerung der Rohdichte von Kalksandsteinen für einen hohen baulichen Schallschutz

1. Einleitung

Die Entwicklungen in der Baubranche fordern seit einigen Jahren Mauersteine mit sehr hohen Rohdichten. Für hochbelastbare, schlanke, lastabtragende Wände werden Kalksandssteinprodukte mit hoher Festigkeit, hoher Rohdichte für den baulichen Schallschutz, hoher Maßgenauigkeit, sowie günstigen Verformungseigenschaften benötigt. Kalksandsteine werden aus den Rohstoffen Kalk, natürlichen mineralischen Gesteinskörnungen und Wasser produziert. Als Gesteinskörnungen werden überwiegend Quarzsande oder gebrochenes Natursteinmaterial, wie z.B. Basalt eingesetzt.
Der innovative Beitrag dieses Forschungsvorhabens besteht darin, erstmals systematisch durch Verwendung von Schwermineralsanden als Gesteinskörnung mit einer sehr hohen Reindichte die Steinrohdichte deutlich zu erhöhen, um auf diese Weise zu Kalksandstein-Mauerwerk mit einem höheren baulichen Schallschutz zu kommen. Die nachfolgende Tabelle zeigt als Beispiel die Anhebung des Direkt-Schalldämmmaßes um 3,6 dB bei z.B. Erhöhung der Steinrohdichte von der Rohdichteklasse 2,0 auf die Klasse 2,6.

Beispielwand **Breite b = 240 mm**	**Bewertetes** **Direkt-Schalldämmmaß** $\mathbf{R_W}$ [dB(A)]
Herkömmliche Kalksandsteinwand Steinrohdichteklasse: **2,0**	**60,5**
Wand mit Schwermineralsanden Steinrohdichteklasse: **2,6**	**64,1**

Tab.1: Einfluss der Verwendung von Schwermineralsanden auf den baulichen Schallschutz [1]

Für die Erzielung einer maximalen Steinrohdichte sind neben der Reindichte der verwendeten Gesteinskörnungen vor allem auch die Korngrößenverteilung sowie der mechanische Verdichtungsdruck auf die Kalk-Sand-Rohmischung von großer Bedeutung. Aufgrund der Vielzahl der in die Untersuchung einbezogenen Ausgangsmaterialien wurde eine Rezepturoptimierung mittels Raumausfüllungssimulationen [2,3,4,5,6,7,8,9] durchgeführt.

2. Versuchsdurchführung

2.1. Ausgangsmaterial

Um besonders hohe Steinrohdichten zu erreichen, soll die Eignung von natürlichen Gesteinskörnungen untersucht werden, die in ihrem Kristallgitter schwere Metallionen, wie z.B. Eisen enthalten. Je höher die Reindichte der eingesetzten Gesteinskörnungen ist, umso höher ist die Scherbenrohdichte des Kalksandsteines [5] Für dieses Forschungsvorhaben werden Baryt, Hämatit, Magnetit, Ilmenit und Olivin mit verschiedenen Korngrößen als Schwerminerale hinsichtlich ihrer Eignung getestet. Diese Minerale weisen folgende mittels Pyknometer ermittelte Reindichten auf:

Mineralname	**Chemische Formel**	**Reindichte** [kg/dm^3]
Baryt 0/2	$BaSO_4$	4,2
Baryt 0/8	$BaSO_4$	4,3
Hämatit 0/6	Fe_2O_3	4,6
Hämatit 0/8	Fe_2O_3	4,8
Magnetit 0/2	Fe_3O_4	5,1
Magnetit 1/8	Fe_3O_4	4,9
Ilmenit 0/1	$FeTiO_3$	4,6
Olivin 2/6	$(Mg,Mn,Fe)_2[SiO_4]$	3,2

Tab. 2: Reindichten der verwendeten Schwerminerale

Die Korngrößenverteilungen der verwendeten Sande haben wegen der damit einhergehenden Größe der reaktiven Oberfläche einen entscheidenden Einfluss auf das Reaktionsgeschehen bei der Hydrothermalhärtung [10,11]. Folgende Abbildung zeigt die Korngrößenverteilungen der verwendeten Schwermineralsande.

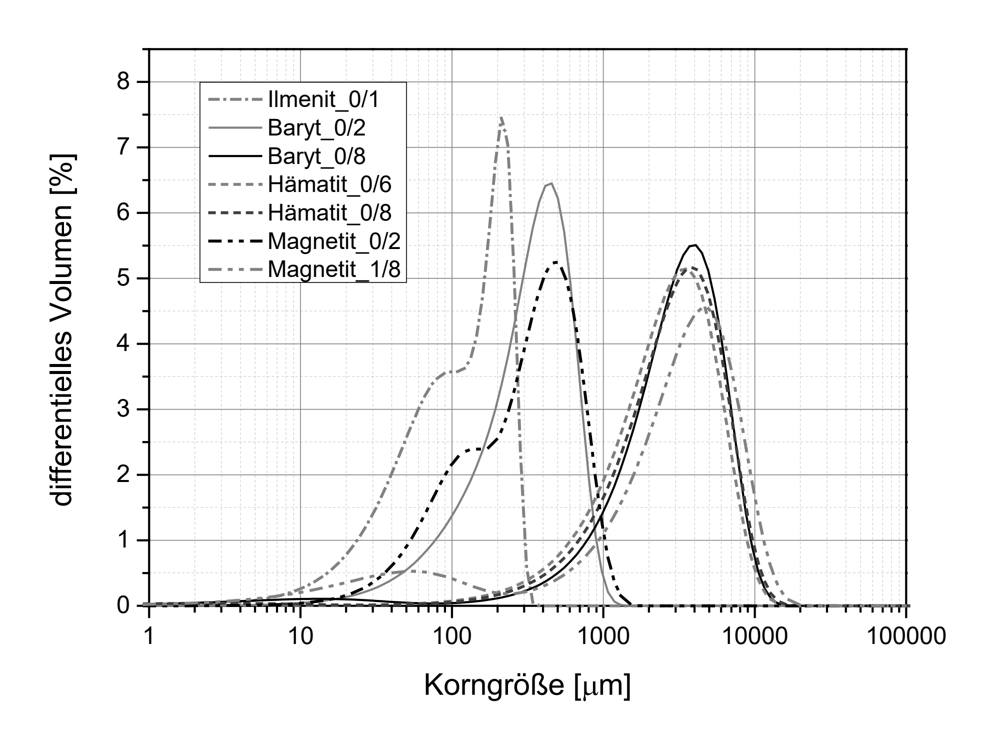


Abb. 1: Korngrößenverteilungen der Schwermineralsande

Für die Herstellung der Kalksandsteinprüfkörper wurden außer den Schwermineralsanden zwei verschiedene Kalke unterschiedlicher Reaktivität (CL80 und CL90), drei verschiedene Quarzsande (Fein-, Mittel- und Grobsand) sowie acht verschiedene Betriebssande (Sand W, Sand G, Splitt L, Kalksandsteinplitt, Sand R, Brechsand 0/1 und Brechsand 0/2, Sand H) eingesetzt.

2.2. Untersuchungen

Um die Zusammenhänge zwischen den technischen Eigenschaften der Schwermineralsande, den verfahrenstechnischen Herstellparametern und den Eigenschaftswerten der Kalksandsteinprodukte zu ermitteln, werden zunächst die Rohstoffe (Quarzsande aus den KS-Werken, Schwermineralsande, Kalke und Wasser) chemisch-mineralogisch und physikalisch charakterisiert. Nach Ermittlung der Eigenschaftsparameter der Rohstoffe, werden mit Hilfe zweier Simulationstools, basierend auf einem iterativ arbeitenden Algorithmus (RaSim) und zwei numerischen Algorithmen (BdP3.0, LEE), Packungsdichteanalysen für die verwendeten Gesteinskörnungen auf der Basis der Korngrößenverteilungen durchgeführt. Folgende Abbildung zeigt exemplarisch die Abbildung einer idealisierten Fraktion der Packung eines Baryt 0/2.

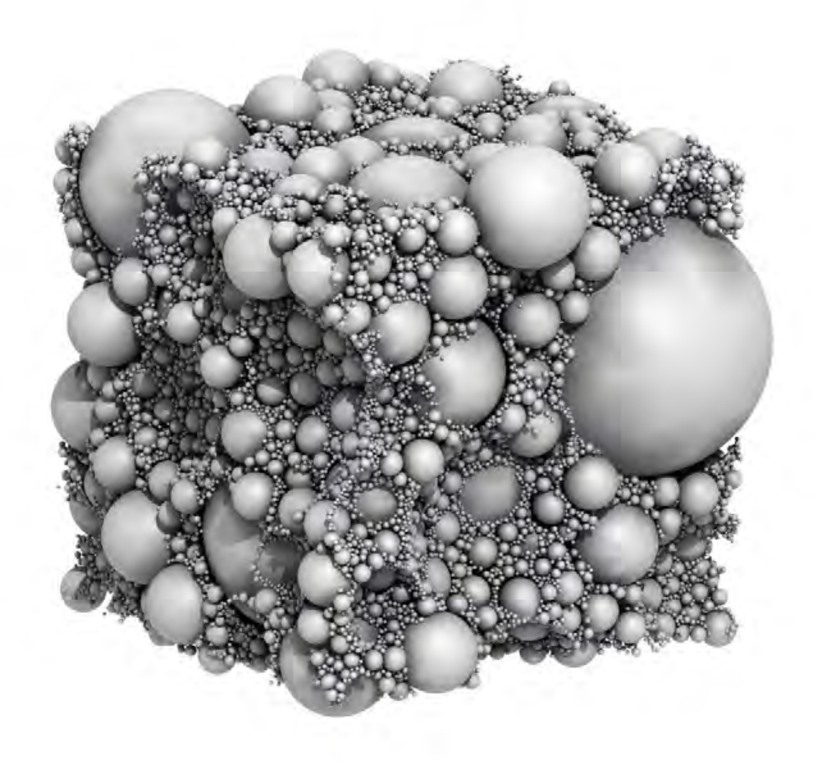


Abb. 2: 3-D-Packung der Fraktion des Schwermineralsandes 0/2 Baryt

Für sämtliche vorgesehenen Mischungen der quarzitischen Basissande mit Schwermineralsanden werden die Packungsdichten berechnet. Hieraus werden optimierte Packungsdichten für Zielrezepturen zur Herstellung und anschließender Untersuchung der Kalksandsteinprüfkörper abgeleitet. Die Zugabemenge der Schwermineralsande wird auf Basis der Packungsdichteberechnungen festgelegt. Mit mehreren aufeinander folgenden Optimierungsschritten werden technisch einwandfreie und möglichst kostengünstigste Herstellparametersätze ermittelt. Die experimentell mittels Kalksandsteinprüfkörper gewonnenen Erkenntnisse werden in zwei verschiedenen Kalksandsteinwerken in die betriebliche Produktionspraxis übertragen, wobei die erfolgversprechendsten Mineralkörnungen verwendet werden. Alle Ergebnisdaten der Simulationen und der Untersuchungen der Kalksandsteinprüfkörper sollen abschließend in einem praxisorientierten, auf Korrelationsrechnungen basierenden Modell zusammengefasst werden, welches die normrelevanten technischen Kennwerte mit einer für die Produktionspraxis ausreichenden Genauigkeit prognostizieren soll.

3. Bisherige Ergebnisse und Diskussion

Ausgangspunkt für die Optimierungsversuche zur Erhöhung der Rohdichte von Kalksandsteinen sind die Siebanalysen der Ausgangsfraktionen (siehe Abb.2). Mit Hilfe des Raumausfüllungssimulationstools nach LEE wurden zunächst die theoretischen Packungsdichten der Einzelfraktionen berechnet (Abb.3).

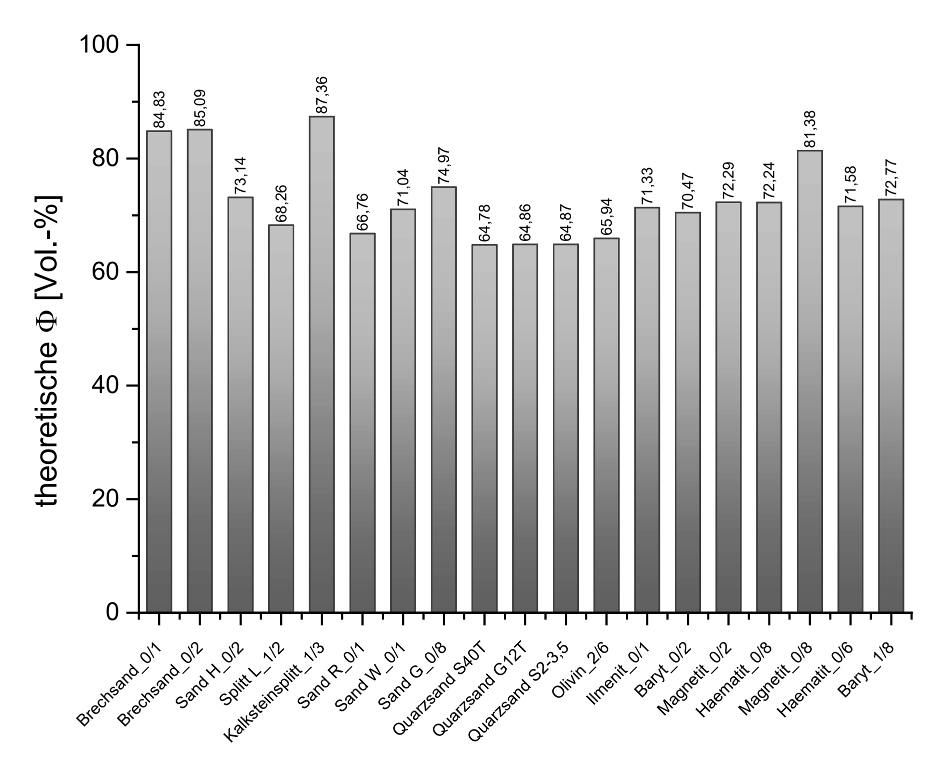


Abb. 3: Durch Simulation ermittelte Packungsdichten der Sande

Die Packungsdichten erstrecken sich über einen Bereich von 64 Vol.-% (Quarzsand S40T) bis 87 Vol.-% (Kalksandsteinsplitt 1/3). Berücksichtigt man die in der Literatur beschrieben Zusammenhänge von [Eden, Lee, Raschdorf etc.] bezüglich der Breite einer Sieblinie bzw. Kornverteilung und der Packungsdichte, so ist für eng gesiebte Kornklassen wie 0/2 eine theoretische Packungsdichte von 60-65% zu erwarten [5]. Die Tatsache, dass die simulierten Packungsdichten der verwendeten Rohstoffe diese Erwartungswerte überschreiten ist durch eine breitere Kornverteilung zu erklären.

In folgendem Dreiecksdiagramm sind exemplarisch die nach LEE simulierten Packungsdichten für eine Mischung aus den Sanden Baryt 0/2, Baryt 1/8 und Ilmenit 0/1 dargestellt.

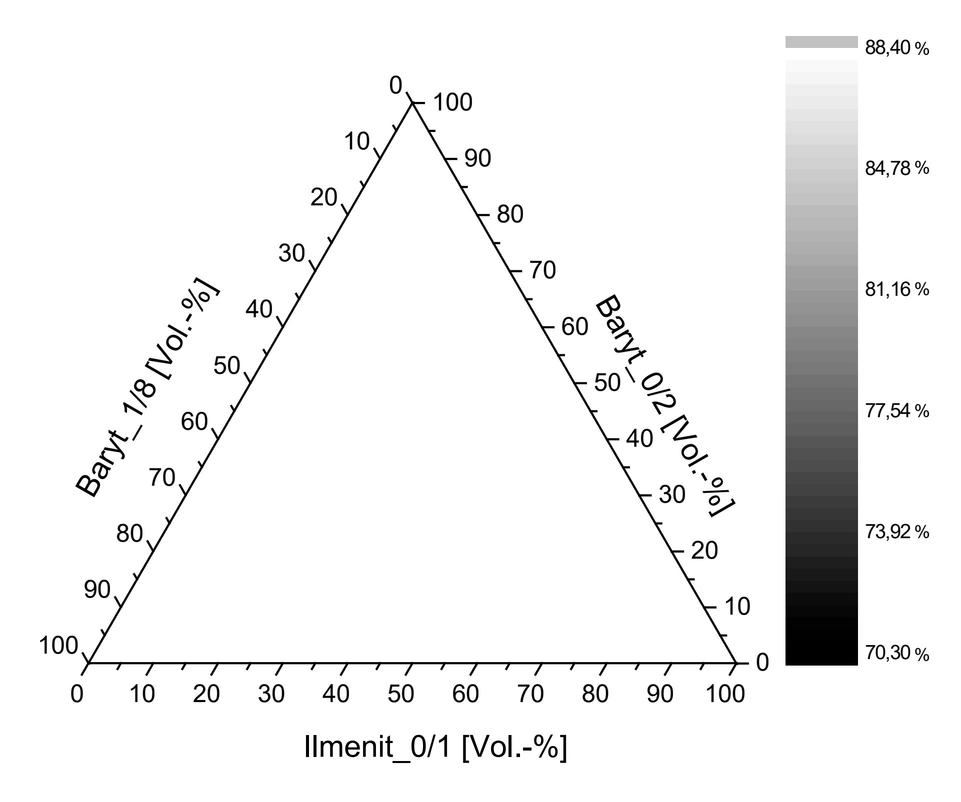


Abb. 4: Mischungsdiagramm der Minerale Baryt 0/2, Baryt 1/8 und Ilmenit 1/0

Der Bereich mit den höchsten Packungsdichten der Mischungen liegt bei 0-20 Vol.-% Baryt 0/2, 65-80 Vol.-% Baryt 1/8 und 15-30 Vol.-% Ilmenit 0/1.
Die mit den Simulationen erreichten Packungsdichten sollen in den kommenden Untersuchungsschritten mit Geopyknometermessungen korreliert werden.

4. Zusammenfassung

Die chemisch-mineralischen und physikalischen Rohstoffuntersuchungen (Korngrößenverteilungen der Sande, Feinstkorncharakterisierung, Huminstoffgehalt, Schütt- und Reindichten, spezifische Oberflächen, chemische und mineralische Zusammensetzungen, sowie Nasslöschkurven der Kalke) sind abgeschlossen. Als nächstes erfolgt die Herstellung von Kalksandsteinprüfkörpern und deren baustofftechnische Untersuchung. Demonstrationsversuche in zwei Kalksandsteinwerken haben gezeigt, dass eine großtechnische Umsetzung prinzipiell durchführbar ist. Bisher vorliegende Ergebnisse zu den Umwelteigenschaften der unter Verwendung von Schwermineralsanden hergestellten Kalksandsteine zeigen, dass sämtliche Umweltanforderungen (Auslaugung, Ausgasung, Radioaktivität) bei weitem eingehalten sind.

Aus Sicht der Autoren sind diese Steine unter ökologischen Gesichtspunkten völlig unbedenklich. Ebenso werden alle technischen Anforderungen erfüllt. Im Rahmen dieser Arbeit ist zu erwarten, dass die verwendeten natürlichen Gesteinskörnungen mit einer sehr hohen Rohdichte eine Erhöhung der Steinrohdichte der Kalksandsteinkörper auch in der alltäglichen Produktion zum Erfolg führen können.

Danksagung

Die Autoren danken der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF) (AiF-Nr.: 17798 N) für die finanzielle Förderung dieser Arbeit, die aus Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi) erfolgte.

Literatur

[1] Eden, W; Wolter, A.; Mehling C.; Einsatz von natürlichen Schwermineralsanden zur Steigerung der Rohdichte von Kalksandssteinen für einen hohen baulichen Schallschutz“ IGF-Antrags-Nr. N09535/12

[2] Eden, W.: Handbuch zur Herstellung von KS-Steinen, 3. Auflage, Bundesverband Kalksandsteinindustrie e.V., Hannover 2002

[3] Eden, W.; Middendorf, B.; Schmidt, M.; Tesch, V.: Optimierung der Verdichtung des Kalksandsteingefüges unter Berücksichtigung der Rohstoffeigenschaften und des Herstellprozesses des KS-Scherbens, Forschungsbericht Nr.99 der Forschungsvereinigung Kalk-Sand e.V., Hannover 2004

[4] Eden, W.; Geisenhanslüke, C.; Glaubitt, A.; Middendorf, B.; Schmidt, M.: Optimierung des Kalksandstein-Gefüges-Entwicklung von Grundlagen für ein Expertensystem zur Rezepturauslegung von Kalk-Sand-Rohmassen. Maximale Packungsdichte, Forschungsbericht Nr. 107 der Forschungsvereinigung Kalk-Sand e.V., Hannover, 2008

[5] Eden, W.: Einfluss der Verdichtung von Kalk-Sand-Rohmassen auf die Scherbenrohdichte von Kalksandsteinen, Universität Kassel, Dissertation 2010

[6] Raschdorf, S.: Modellierung und Simulation der Raumausfüllung durch Kugeln mit gegebener Korngrößenverteilung, Studienarbeit, TU Clausthal, 2005

[7] Raschdorf, S.: Optimierung der Raumausfüllung und der Komponentenverteilung von Multikompositzementen, Dissertation Technische Universität Clausthal, Institut für Mathematik, 2006

[8] Palm, S.: Optimierung der Raumausfüllung und der Komponentenverteilung von Multikompositzementen, Dissertation, TU Clausthal, 2009

[9] D.I. Lee.: Packing of spheres and its effect on the viscosity of suspensions. J. Paint Technol., 42(550):579–87, 1970.

[10] Mörtel, H.: Mineralbestand, Gefüge und physikalische Eigenschaften von Kalksandsteinen, Fortschritte der Mineralogie 58, 1980, Heft 1, Seiten 37 bis 67

[11] Eden, W.: Einfluss der Unterbrechung des hydrothermalen Härteprozesses auf die Qualitätseigenschaften von Kalksandsteinen, Forschungsbericht Nr. 90 der Forschungsvereinigung Kalk-Sand eV, Hannover, 2000

Ansprechpartner:

Dr.-Ing. Claudia Eichhorn claudia.eichhorn@tu-clausthal.de
Technische Universität Clausthal
Institut für Nichtmetallische Werkstoffe
Zehntnerstr.2a
38678 Clausthal-Zellerfeld

Prof. Albrecht Wolter a.wolter@tu-clausthal.de
Technische Universität Clausthal
Institut für Nichtmetallische Werkstoffe
Zehntnerstr.2a
38678 Clausthal-Zellerfeld

Dr.-Ing. Wolfgang Eden wolfgang.eden@kalksandstein.de
Leiter Forschungsvereinigung Kalk-Sand eV.
Entenfangweg 15
30419 Hannover

Artamonova, A.; Khudovekova, E.; Voronin, K.

Foam concrete based on alkali activated binder from steel slag

1. Introduction

High standards imposed on energy efficiency of buildings require modern constructional material with high thermal insulation properties. In this way, cellular concrete is attracting great interest in the construction and building industry worldwide. These lightweight concretes are new and innovative building materials with interesting properties: low mass density, high straight, low thermal conductivity, increased temperature resistance. But their production is associated with significant economic expenses. The use of clinkerless compositional binder can help in reducing energy and resource consumption of cellular concrete production. One of the kinds of such binders is alkali activated slag [1,2,3]. This binder usually includes two components: by-products of metal steel works and alkaline activators. The cost of production of such binders by 30-45% lower than PCs.
The production of cellular concrete by using alkali-activated cement has been studied in few researches and most of them do not deal with alkali-activated slag [4,5]. The present study was devote to the investigation of the use of alkali activated slag (AAC) in place of ordinary PCs in the production of non-autoclave foam concrete.

2. Experimental program
2.1. Raw Materials

Steel slag from Magnitogorsk iron and steel works was used together with liquid sodium silicate to prepare the starting alkali activated slag paste. The surface area of slag powder was 300 m^2/kg. The composition of slag is presented in Tab. 1. Slag grain composition is shown in Abb.1.

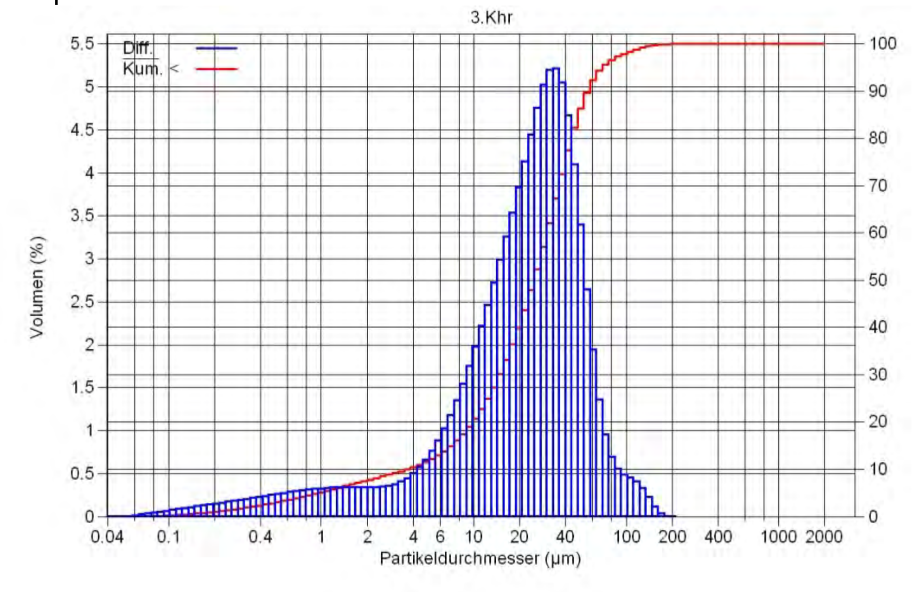


Abb.1: Slag particle size distribution

Tab.1:
Chemical composition of slag

	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	R_2O	Al_2O_3	SO_3	S^-	Cr_2O_3	MnO	$CaO_{св}$
% mass	25,0	0,6	44,9	12,9	0,22	0,75	14,3	0,6	0,05	0,02	0,1	0,308

Abb. 2 presents the XRD pattern of slag. The analysis of sample reveals the presence of gehlenite $2CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}SiO_2$ (33%), larnite β-$2CaO{\cdot}SiO_2$ (26%), bredigite ά-$2CaO{\cdot}SiO_2$ (27%).
Gehlenite in neutral enviroment has a very low hydraulic activity, but with alkaline activation, shows good binding properties. Bredigite and larnite are characterized by high hydration activity , the ability of these minerals to cure at room temperature is very important from the point of view of their use for the manufacture of binders [6].
Density of the sodium silicate solution was 1,25 gr/cc. Initial silica modulus was 2,5.
The appropriate amount of NaOH was added to starting sodium silicate to obtain the desire silica modulus.
Synthetical foaming agent Foamtech was used. Multiplicity of foam 8,2.

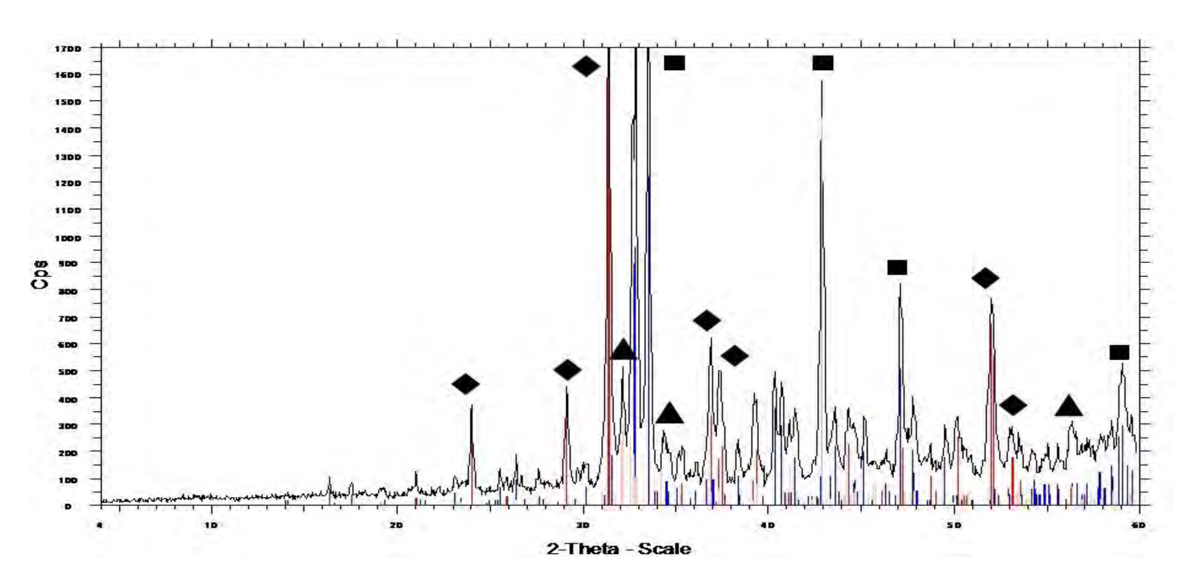


Abb. 2: X-ray diffractograms of slag: ◆ – C_2AS; ▲– β-C_2S; ■ –ά-C_2S

3. Results and discussion

3.1. Properties of foaming agent

Using of proper foaming agent is the first important thing in the production of foam concrete. In environment of high alkalinity foam can have reduced stability. For test of foam stability in technological environment coefficient of foam stability in solution (C) was determined. This coefficient is the ratio of the initial total volume of foam cement mixture components to the volume of porous mixture.
Tab. 2 shows change of mixture volume in time.

C =1900/2000=0,95

Compatibility of foam with mortar is considered satisfactorily if the value of C is 0,8-0,85, and qualitative – 0,9.

Tab. 2:
Change of mixture volume in time.

Volume of foam cement mixture, cm^3, in time, min								
5	10	15	20	25	30	35	40	60
1910	1910	1900	1900	1900	1900	1900	1900	1900

The value of this ratio indicates not only the compatibility of foam with mortar, but also consumption of foaming agent. The higher the stability of foam the less consumption of foaming agent. Foaming agent Foamtech has strong performance in the technological environment(C>0,95).

3.2. Preparation of foam concrete pattern

The samples of foam concrete were prepared by pre-foaming method which comprises of producing base mix and stable preformed aqueous foam separately and then blending foam into the base mix. Studied body were made from a cement paste without using aggregates. The amounts of foaming agent were chosen based on trial and error method.
The curing regime of 2+2,5+3+3 was used for steam curing. The regime consist of four stage: (I) pre-curing at room temperature for 2h for reaching to appropriate green straight, (II) raise to the maximum temperature 90° C during 2.5 h, (III) soaking at the maximum temperature for 3 h, (IV) cooling down to the room temperature during 3 h.
The samples with densities 400 and 600 kg/m^3 was obtain. Tab. 3 shows the compositions of foam concrete with different densities.

Tab. 3:
Composition of foam concrete with different densities

Mortar/slag ratio	Consumption of foaming agent, % mass binder	Density, kh/m^3	Straight 28-day, MPa	Sorbtion humidity 28-day (humidity of air 97%), %
0,42	0,13	580	1,12	17,65
0,42	0,14	585	1,2	17,65
0,42	0,15	600	1,26	17,65
0,42	0,19	385	0,66	17,6
0,42	0,2	390	0,65	17,6
0,42	0,21	400	0,57	17,6

3.3. Technological properties

It is known, that foaming agent can retard setting time and strength development significantly [6]. With a significant increase in setting time can occur disorders in the structure and fluctuation of density heightwise. Abb. 3 shows the kinetics of structure formation foam cement mixture. According to the figure, foaming agent doesn’t play role of cure retarder for alkaline binder on a base of water glass.

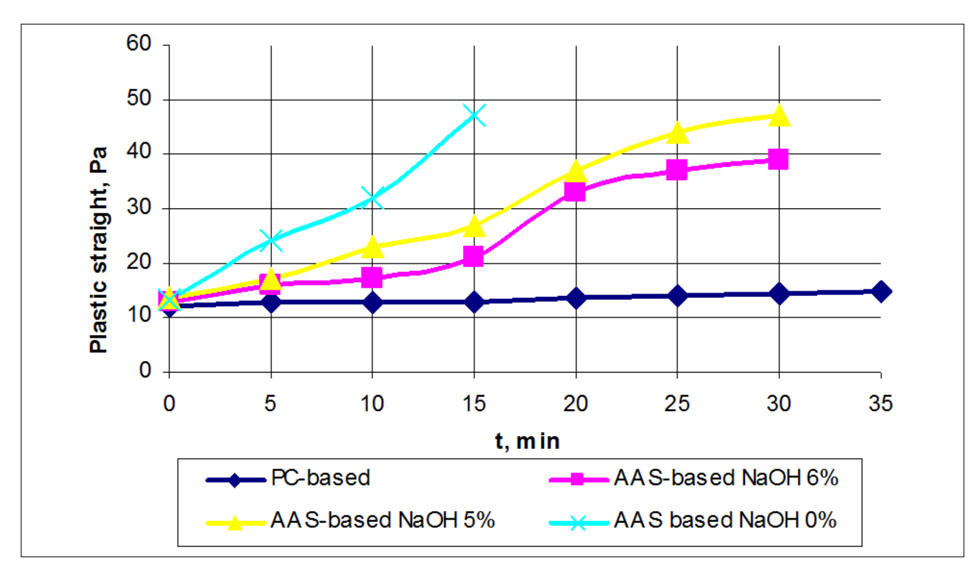


Abb. 3: Kinetics of structure formation foam cement mixture

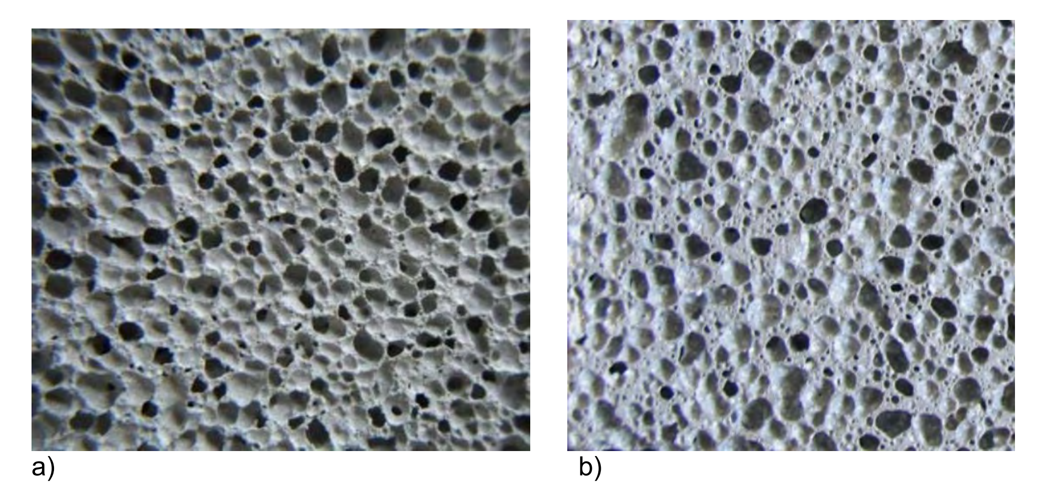


Abb. 4: Digital image of cellular structure of patterns: a)PC-based, b) AAS-based; total image width 60mm

When the content of NaOH is 6%, the final setting time is 30 min, that ensures maximum homogeneity of the cellular structure without any segregation and bleeding. For comparison, the increase in plastic strength of mixture based on PC comes slowly during first 120 minutes. In this case due to relatively low stability of foam, there was a some alteration of structure.
Abb. 4 presents digital image of cellular structure of patterns.

3.4. Shrinkage

Foam concrete exhibits much higher shrinkage than normal weight concrete. In this study it have been compared shrinkage deformation of foam concretes based on PCs and alkali-activated binder. Abb. 5 shows drying shrinkage of foam concretes based on OPC and alkali-activated binder.

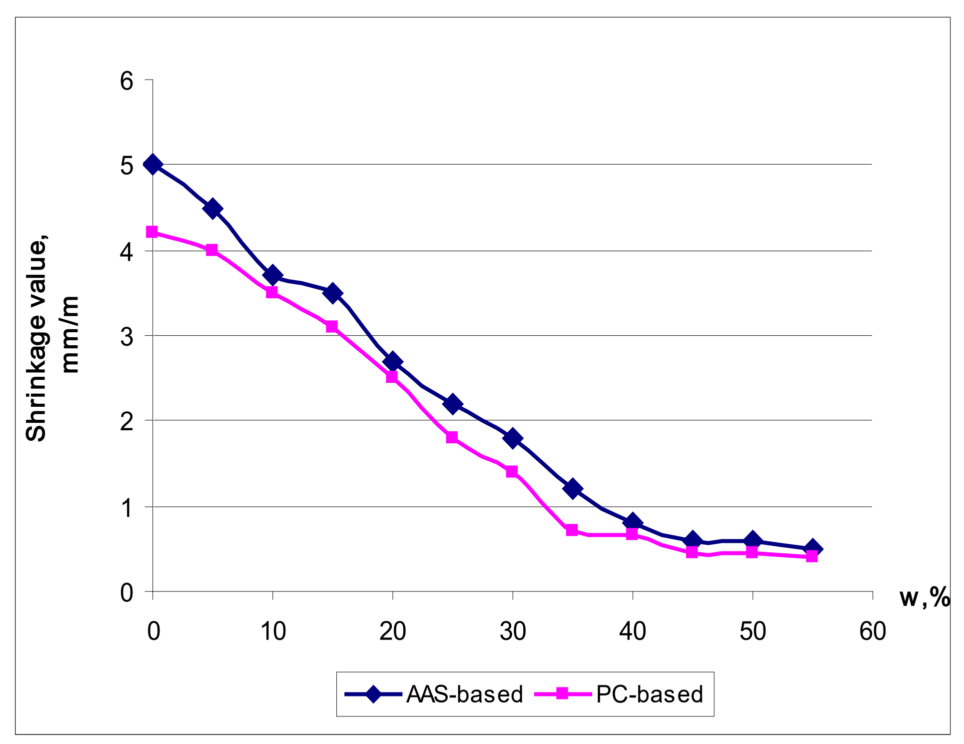


Abb. 5: Drying shrinkage of foam concretes based on OPC and AAS

The study showed that shrinkage of AAS-based foam concrete is slightly higher PC-based patterns.
The problem of high shrinkage of non-autoclave foam concretes is still one of the main challenges for the technology of cellular concrete.

3.5. Results

Cellular concrete properties are mainly influenced by its structure, straight of cement stone in interpore partition, which depends on the composition of the binder, fineness its grinding and cure conditions.
Using of AAS for foam concrete production allows to control setting time, obtain homogeneous cellular structure. High fineness of slag permits the formations thin and strong interporous partitions. Use as a liquid mixing water glass opens the opportunity for application of this type of foam concrete as a fire and heat resistant material. The key regulated physical-mechanical characteristics of the prepared body are shown in Tab. 4.

Tab.4:
Properties of foam concrete on a base of alkaline activated slag binder

Density, kg/m^3	Straight 28-day, MPa	Coefficient of thermal conductivity, W/m˚C	Drying shrinkage, mm/m	Sorption humidity (air humidity 97%),%
600	1,19	0,12	2,9	17,65
400	0,63	0,09	-	17,6

4. Conclusions

Development of alkali-activated based foam concretes can give additional environmental advantages and significant economic effect. Important factor for further sustainable development of this kind of lightweight concrete is understanding of feed stock mineralogy and chemistry, and thus creating a relevant specifications and standards. Alkali-activated based foam concrete also faces two significant challenges need to be solved: efflorescence and shrinkage.

References

[1] Caijun Shi, A. Fernández Jiménez, Angel Palomo, New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. Cem Concr Res 2011; 41: 750–763

[2] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J.L. Provis, G.C. Lukey, A. Palomo, J.S.J.van Deventer, Geopolymer technology: the current state of the art, J. Mater. Sci. 42 (9) (2007) 2917–2933

[3] Zuhua Zhang, John L. Provis, Andrew Reid, Hao Wang. Geopolymer foam concrete: An emerging material for sustainable Construction. Cem Concr Res 2014;56:113-127

[4] Shi C, Krivenko PV, Roy DM. Alkali-activated cements and concrete. Abingdon, UK: Taylor & Francis; 2006.

[5] H. Esmaily, H. Nuranian. Non-autoclaved high strength cellular concrete from alkali activated slag. Cem Concr Res 2012;26:200-206

[6] A.V. Artamonova, Alkali-activated binder on a base of steel slag. Building material 2011; 6:108-113

Autors:

Engineer, Artamonova Anastasia, nav1985@mail.ru
Engineer, Khudovekova Ekaterina,
Dr. Voronin Konstantin,
Nosov Magnitogorsk State Technical University
Russia, Magnitogorsk

Jakowlew, G.I., Chasejew, D.R., Perwuschin, G.N., Galinowski, A.L., Pudow, I.A., Politajewa, A.I., Abaltussowa, T.A.

Mit Ultra- und Nanodisperszusatzmitteln modifizierte Zellengassilikate

1. Einleitung

Die gegenwärtigen an die physikalisch-technischen Eigenschaften des Zellenbetons autoklaven Aushärtens gestellten Anforderungen bedeuten nicht nur die Erhöhung der mechanischen Eigenschaften, sondern auch die gleichzeitige Senkung der wärmetechnischen Charakteristika der Erzeugnisse auf Grundlage der Gassilikate bei gleichbleibender Dichte. Die Erfüllung solcher einander ausschliessenden Anforderungen ist möglich dank dem Strukturieren der Neubildungen zwischen Poren in Zwischenwänden, die eine festere Bindematrize auf Grundlage der Kalziumhydrosilikate infolge der intensivierten Wechselwirkung des Kalziumhydroxids mit gemahlenem Quarzsand haben müssen. Dabei sollte man daran denken, dass die Bildung der Kalziumhydrosilikate beschleunigt werden kann, und nämlich durch die Anwendung einer amorphen Komponente in der Zusammensetzung des Rohstoffes für die Herstellung der Gassilikate des autoklaven Aushärtens, die in Bezug auf Kalziumhydroxid aber aktiv ist. Das Vorhandensein der amorphen Komponente wird durch das Ausfüllen der Mikroporen und der ungleichartigen Zwischenräume mit Neubildungen auf Grundlage der Kalziumhydrosilikate zur Verdichtung der Matrizenstruktur führen, was die Festigung der Porenzwischenwände im Gasbeton gewährleisten wird. Das Vorhandensein der hochdispersen Komponenten in dem Silikatgemisch wird die eventuelle Aggregation der Poren beim Aufblähen des Gasbetongemischs verhindern, indem die Poren eine gleichartigere Struktur in ihren Größen erwerben werden. Ein beträchtlicher Umfang der Kalziumhydrosilikate mit der amorphen Struktur, der sich beim Abbrühen bildet, ermöglicht gleichzeitig die Wärmeleitfähigkeit der Erzeugnisse aus dem Gasbeton zu senken.
Eine wirkungsvolle Methode der Festigkeitserhöhung bei Mineralbindemitteln ist eine gemeinsame Anwendung von Ultra- und Nanodisperszusatzmitteln. Durch ihre Einführung kann man die Morphologie und die Größe der Kristallhydratneubildungen regeln [1].
Bekannt ist die Arbeit der litauischen Wissenschaftler [2], wo das Nanodisperssiliziumdioxid für die Verbesserung der Eigenschaften bei autoklaviertem Gasbeton angewendet wurde. Diese Autoren [3] haben vorgeschlagen, die durch das Mahlen zusätzlich aktivierten Kohlenstofffasern für das Strukturieren der Kalzimhydrosilikate im Gasbeton autoklaven Aushärtens zuzusetzen. In der Arbeit haben sie gezeigt, dass die Einführung der Kohlenstofffasern in der Menge von 0,3 % die Festigkeit des Gasbetons mit der Mitteldichte von 450 kg/m^3 um 42 %, die Biegefestigkeit - um 143 % erhöht hat. Die Autoren haben angenommen, dass die beim Mahlen zerstörte Oberfläche der Kohlenstofffasern der Kristallisationsmittelpunkt der Kalziumhydrosilikate auf der früheren Stufe der Strukturbildung des Gasbetons sei. Die entstandene Struktur der gebesserten Kristallisation hat nicht nur mechanische Charakteristika, sondern auch die wärmephysikalischen Eigenschaften der Erzeugnisse erhöht.

2. Versuchsdurchführung
2.1. Ausgangsmaterial

Die Untersuchung der mehrschichtigen Kohlenstoffnanoröhren mit dem Ziel der Besserung des Gasbetons [4] zeigt, dass ein positiver Einfluss dieser Zusatzmittel in gehörigem Maße nicht nur von ihrer Natur, ihrer Anzahl und der Länge der Nanofasern, sondern auch vom Verfahren und der Qualität der Dispergierung der für die Aufbereitung des Gasbetongemischs zu verwendenden Kohlenstoffnanoröhren abhängt. Neben der gemahlenen granulierten Hochofenschlacke wurde die Dispersion der mehrschichtigen Kohlenstoffnanoröhren mit der Durchschnittsgröße der Teilchen vom 1 mkm bis 150 nm für die Aufbereitung [5] eines komplexen modifizierenden Zusatzmittels angewendet (Abb. 1).

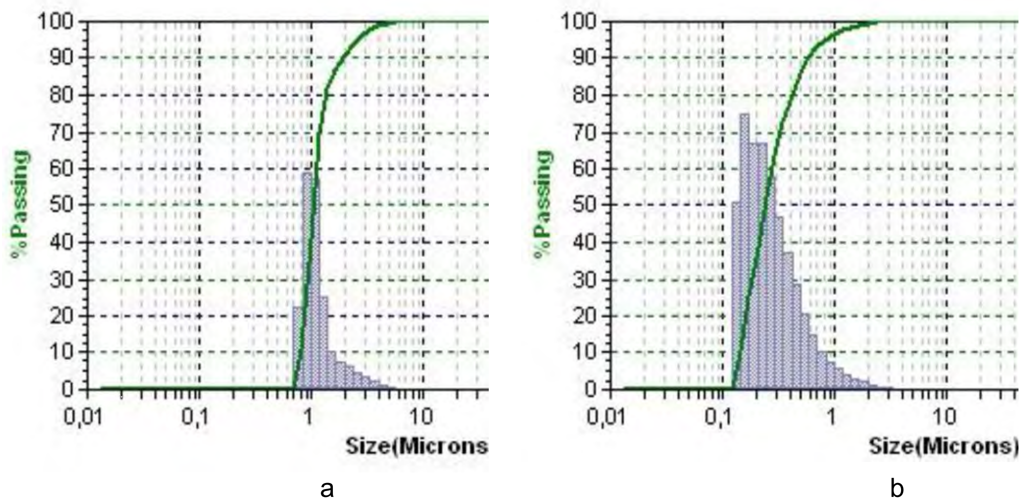


Abb. 1: analyse des Dispersionsgrades bei mehrschichtigen Kohlenstoffnanoröhren a) vor Dispergierung, b) nach der Strahldispergierung

Für die Aufbereitung des komplexen Zusatzmittels mit Ultra- und Nanodisperszusatzstoffen wurde die gemahlene granulierte Hochofenschlacke aus dem Hüttenwerk Tscheljabinsk angewendet. Die Mikrostruktur der Teilchen der gemahlenen Schlacke ist aus dem Abb 2 ersichtlich.

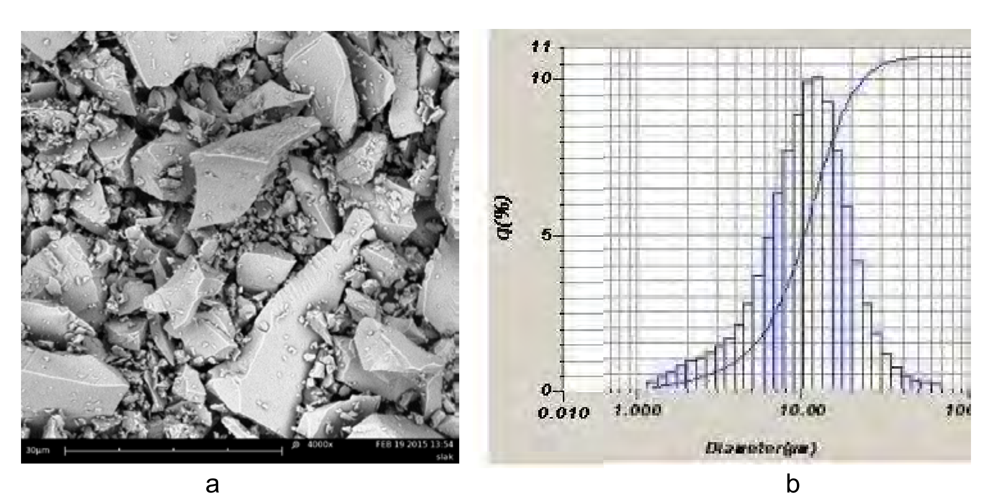


Abb. 2: mikrostruktur der gemahlenen Hochofenschlacke bei 4000-facher Vergrößerung (a), Analyse des Dispersionsgrades der Teilchen der gemahlenen Schlacke (b)

Die Differentialabhängigkeit des Dispersionsgrades der Schlacke hat gezeigt, dass die Durchschnittsgröße der Teilchen der gemahlenen Schlacke etwa 13 mkm beträgt (Abb. 2b).

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Physikalisch-mechanische Werte des Gassilikats des autoklaven Aushärtens

Die Zusammensetzung des Gemischs für 1 m^3 hat enthalten: Kalk-131 kg, Zement- 70 kg, gemahlener Quarzsand-520 kg, Wasser - 79 kg, Aluminiumpuder – 3,8 kg, 2% -ige Dispersion der mehrschichtigen Kohlenstoffnanoröhren -35 g, gemahlene granulierte Hochofenschlacke – 5,6 kg.
Die Analyse der physikalisch-mechanischen Kennziffern des Gassilikats hat wesentliche Veränderungen der Festigkeitswerte in der Anwesenheit der Ultra- und Nanodisperszusatszmittel in dem herzustellenden Gemisch im Unterschied von Kontrollzusammensetzungen gezeigt (Tab.1). Dabei sind die Festigkeitswerte bis auf 10 % gestiegen, die Wärmeleitfähigkeit ist aber bis auf 20 % im Vergleich zu den Kontrollmustern gleichzeitig gesunken.

Tab. 1:
Festigkeitswerte und Wärmeleitfähigkeit des Gassilikats

Durchschnittsdichte [kg/м^3]	Festigkeit [MPa]			Wärmeleitfähigkeit [Wt/m*°C]		
	Kontrollmuster	Mit der Dispersion „МУНТ“	Δ [%]	Kontrollmuster	Mit der Dispersion „МУНТ“	Δ [%]
Kontrollmuster ρ=543	2,9	–	–	0,1106	–	–
Versuchsmuster ρ=555	3,5	3,7	+6	0,1246	0,1172	-6
Versuchsmuster ρ=582	2,8	3,1	+10	0,1260	0,0992	-20
Versuchsmuster ρ=549	3,3	3,3	0	0,1014	0,1065	+5

3.2. Charakter der Porenstruktur des modifizierten Gassilikats

Die Anzahl und die Qualität der Poren ändert sich in der Struktur des modifizierten Gassilikats (Tab. 2). Der Porenumfang wächst, gleichzeitig vergrößert sich der Durchschnittsradius der Poren im Gassillikat. Die Poren werden gleichartiger in der Größe, haben keine Perkolationen mehr. Die Durchschnittsdichte der Zwischenwände zwischen Poren hat die Tendenz zur Verkleinerung bei der Erhöhung der Durchschnittsdichte des modifizierten Gassilikats. Letztendlich führen diese Änderungen in der Porenstruktur des Gassilikats zur Senkung seiner Wärmeleitfähigkeit bis auf 20 % (Tab. 1). Solch eine Wärmeleitfähigkeitsänderung bei gleichzeitiger Festigkeitserhöhung kann man bei der Analyse der Mikrostruktur des modifizierten Gassilikats feststellen.

Tab. 2:
Porenstruktur des Gassilikats

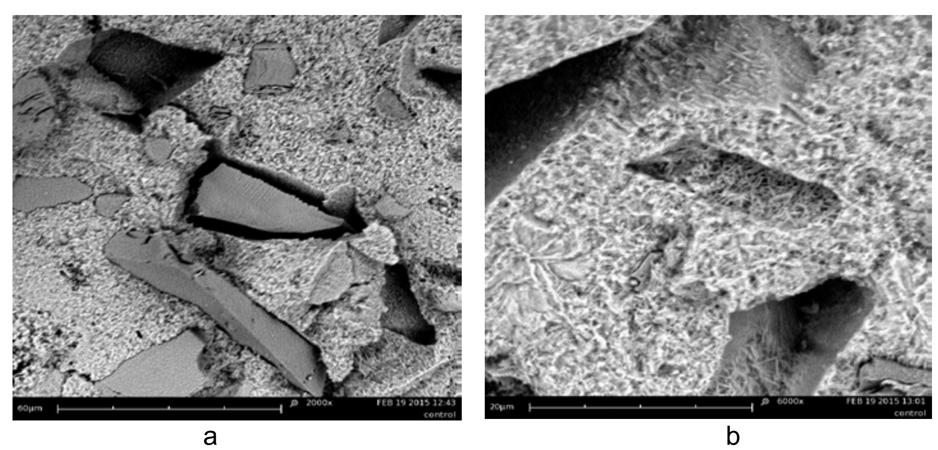
№	Strukturparameter	Kontrollmuster ρ=543	Versuchsmuster ρ=555	Versuchsmuster ρ=582	Versuchsmuster ρ=549
1	Porenumfang	0,410	0,413	0,516	0,419
2	Durchschnittsradius der Porenschnitte in der Fläche $\hat{\rho}$ [mm]	3,084	2,842	4,054	3,124
3	Mittelquadratische Abweichung der Porenradien σ_r [mm]	8,793	6,322	13,227	7,462
4	Durchschnittsdichte der Wände zwischen Poren in Zwischenwänden $\hat{Z}$ [mm]	0,282	0,346	0,171	0,322

Die Analyse der Sorptionsfeuchtigkeit der Erzeugnisse hat die Erhöhung dieses Wertes beim modifizierten Gassilikat gezeigt (Tab. 3). Aus der weiteren Analyse der Mikrostruktur ist zu ersehen, dass der modifizierte Gasbeton einen beträchtlichen Umfang der Amorphphase hat, die zur Absorption größerer Wassermenge aus der Umwelt beiträgt, was zur Erhöhung der Sorptionsfeuchtigkeit des modifizierten Gassilikats bis auf 23 % führt.

Tab. 3:
Sorptionsfeuchtigkeit des Gassilikats

Mitteldichte [kg/m^3]	Masse in trockenem Zustand [g]	Masse am 3.Tag [g]	Masse am 7. Tag [g]
Kontrollmuster ρ=543	115,9	121,6 (+4,92 %)	123,3 (+6,38 %)
Versuchsmuster ρ=555	107,0	112,6 (+5,23 %)	114,7 (+7,20 %)
Versuchsmuster ρ=582	122,6	129,1 (+5,30 %)	131,7 (+7,42 %)
Versuchsmuster ρ=549	110,1	116,0 (+5,36 %)	118,8 (+7,90 %)

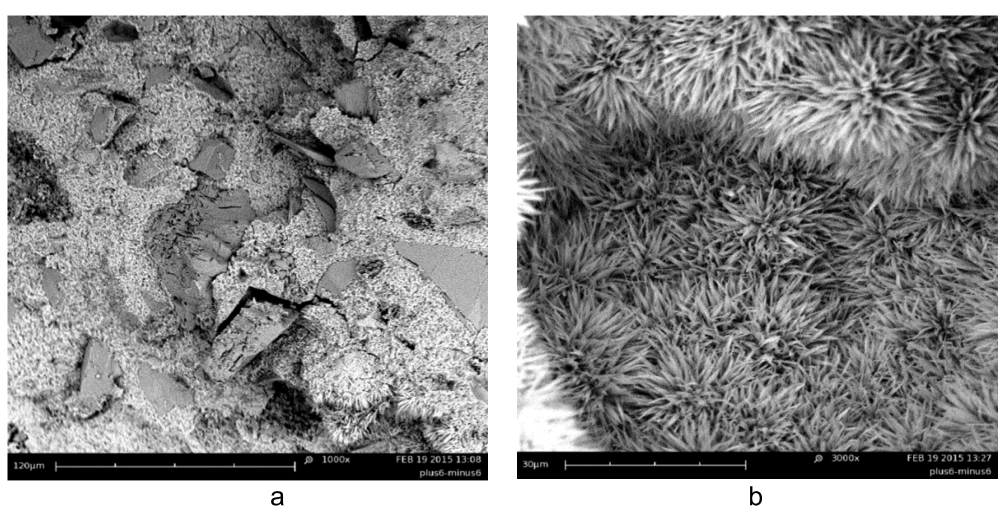
Die Analyse der Mikrostruktur des Gassilikats ohne ein komplexes Zusatzmittel zeigt eine äußerst schwache Verbindung zwischen Kristallohydratneubildungen in Porenzwischenwänden (Abb. 3a). Die Kristallstruktur enthält dichte dendritische sphärolithartige Neubildungen, faserige asbestartige Aggregate, die Poren sind teilweise mit nadelförmigen Kristallen ausgefüllt (Abb 3b), die in Arbeiten [6-8] ausführlich beschrieben sind.



a b

Abb 3: mikrostruktur der Porenzwischenwand im Kontrollmuster des Gassilikats mit der Mitteldichte p =543 kg/m^3: a) Fehlen der Adhäsion zwischen dem gemahlenen Quarzsand und Hydrosilikatneubildungen, b) Struktur der Kristallneubildungen

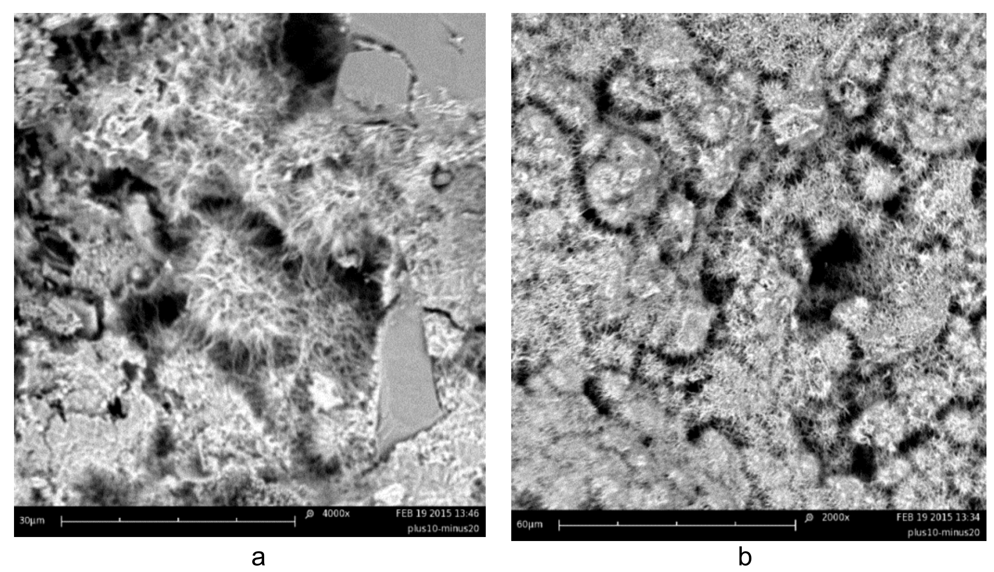
Die Struktur des mit komplexem Ultra- und Nanodisperszusatzmittel modifizierten Gassilikats hat wesentliche Unterschiede im Vergleich zu den Kontrollerzeugnissen. Es verbessert sich die Adhäsion zwischen Teilchen des Quarzsandes und Neubildungen (Abb. 4a). Dabei ist eine kombinierte Mikrostruktur der Hydrosilikatneubildungen mit eingeschlossenen nadelförmigen Sphärolithneubildungen zu beobachten (Abb. 4b).



a b

Abb. 4: mikrostruktur der Porenzwischenwand in dem modifizierten Gassilikat mit der Mitteldichte p =555 kg/m^3: a) Adhäsionscharakter zwischen gemahlenem Quarzsand und Hydrosilikatneubildungen der amorphen Struktur, b) nadelige Sphärolithen bei 2000-facher Vergrößerung

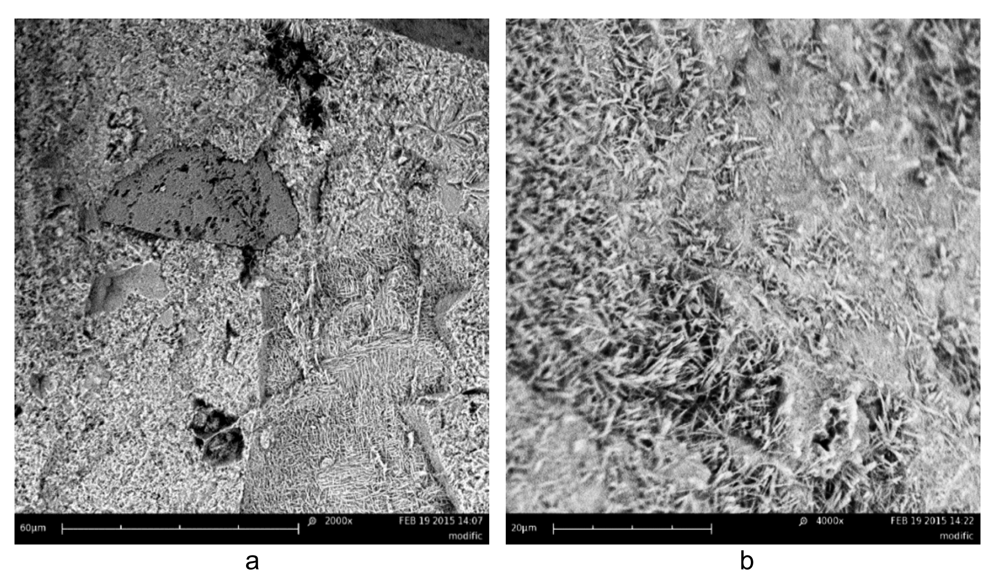
Das Vorhandensein des komplexen Zusatzmittels führt neben der Ausbildung der Kristallphase zum Entstehen eines großen Umfangs der Amorphphase, die die Kristallneubildungen umhüllt, indem sie ihre Kontaktfläche vergrößert (Abb. 5 a). Die gemahlene granulierte Hochofenschlacke verbindet aktiv das Kalziumhydroxid mit der Verdichtung der Porenzwischenwände, indem sich die teilweise kristallisierten Kalziumhydrosilikate in Form der rundlichen mit kleinen Kristallen bedeckten Körner bilden (Abb. 5 b).



a b

Abb. 5: mikrostruktur der Porenzwischenwand in dem modifizierten Gassilikat mit der Mitteldichte p=582 kg/m^3: a) Adhäsionscharakter zwischen gemahlenem Quarzsand und Hydrosilikatneubildungen amorpher Struktur, b) nadelige Sphärolithen bei 2000-facher Vergrößerung

Die Mikrostruktur des modifizierten Gassilikats mit der Mitteldichte p =549 kg/m^3 kennzeichnet sich durch eine dichte Struktur des Silikatssteines in der Porenzwischenwand (Abb. 6 a), in der bei einer beachtlichen Vergrößerung (Abb. 6 b) verwickelte Kristallneubildungen in der Kombination mit der Amorphphase zu ersehen sind.

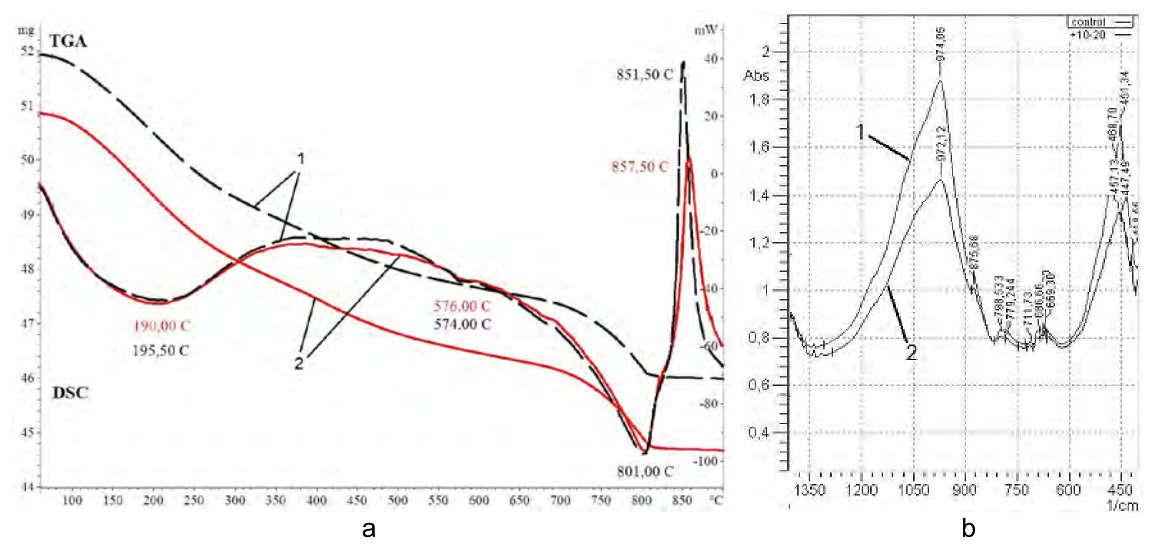


a b

Abb. 6: mikrostruktur der Porenzwischenwand in dem modifizierten Gassilikat mit der Mitteldichte p=549 kg/m^3: a) allgemeines Aussehen der dichten Neubildungen, b) kombinierte Mikrostruktur mit der eingeschlossenen Amorph- und Kristallphase

Für das modifizierte Muster mit der Mitteldichte p =549 kg/m^3 sind auch sphärolithartige Amorphstrukturen charakteristisch, die die Zwischenwände zwischen Poren verdichten und die Wärmeleitfähigkeit des fertigen Erzeugnisses vermindern (Abb. 7 a). Ersichtlich ist eine nicht völlige Adhäsion des Kalks mit dem gemahlenen Quarzsand. An der

Stelle der großen Kalkteilchen bleiben dabei aufgelockerte Neubildungen, deren Umfang mit großen und kleinen Lamellenkalziumhydroxidkristallen ausgefüllt wird.
Die scannende Differentialkalorimetrie des Gassilikats hat keine beachtlichen Unterschiede auf den Linien TGA und DSC (Abb. 7 a) gezeigt. Den Hauptunterschied im Vergleich zu den ähnlichen Spektren [9] macht ein intensiver exothermer Effekt im Bereich der Temperaturen von 851-857 C^{o} aus, verbunden mit der Umkristallisation des wasserfreien Kalziumsilikats in den Wollastonit. Wahrscheinlich ist dies mit einer hohen spezifischen Oberfläche der sich bei der autoklaven Verarbeitung bildenden Kalziumhydrosilikate verbunden, was zu einer intensiveren Kristallisation des Wollastonits führt.



a b

Abb. 7: a: ergebnisse der scannenden Differentialkalorimetrie 1) des Kontrollgassilikats und 2) des modifizierten Gassilikats mit der Mitteldichte p=582 kg/m^3; b: infrarot-Spektren 1) des Kontroll- und 2) des modifizierten Gassilikats mit der Mitteldichte p =582 kg/m^3

Die Infrarotspektralanalyse des Kontroll- (Abb. 8 b-1) und des modifizierten Musters des Gassilikats mit der Mitteldichte p=582 kg/m3 (Abb. 7 b-2) hat die Intensivierung der Kalziumhydrosilikatbildung bestätigt. Zu ersehen ist die Verschiebung der Absorptionslinien nach links von 974 bis auf 972 cm^{-1}, sowie eine Intensitätsminderung der der Gruppe Si-O-Si entsprechenden Linien in dem modifizierten Muster, was die Veränderung der Basenzahl der Kalziumhydrosilikate in der Struktur der Porenzwischenwand in dem modifizierten Gassilikat bestätigt.

4. Zusammenfassung

Das komplexe Zusatzmittel auf Grundlage der Dispersion der mehrschichtigen Kohlenstoffnanoröhren in Verbindung mit der gemahlenen granulierten Schlacke beeinflusst den Hydratationsprozess und die Strukturbildung des Autoklavgasbetons. Für die modifizierten Muster sind neben Kalziumhydrosilikatkristallen auch Amorphstrukturen charakteristisch, die die Porenzwischenwände verdichten, ihre Festigkeit steigern und die Wärmeleitfähigkeit des fertigen Erzeugnisses senken. Dabei wird die Senkung der Wärmeleitfähigkeit des Gassilikats bei der gleichzeitigen Festigkeitssteigerung durch die Modifizierung der Gassilikaterzeugnisse mit einem komplexen Zusatzmittel erreicht, das 0,001 % der mehrschichtigen

Kohlenstoffnanoröhren und die gemahlene granulierte Schlacke in der Menge 2,7 % von der Masse des Bindemittels enthält.

Literatur

[1] Jakovlev, G.I., Perwuschin, G.N., Kerene, J., Matschulaitis, R., Pudov, I.A., Poljanskich, I.S., Senkov, S.A., Politajeva, A.I., Gordina, A.F., Schaibadullina, A.W.: *Nanostrukturieren der Kompositen in der Baustoffkunde: Monographie// unter der allgemeinen Redaktion von G.I.Jakovlev.* Ishewsk: Verlag der Ishewsker Staatlichen Technischen M.T.Kalaschnikov-Universität, 2014.

[2] Laukaitis A, Keriene J, Kligys M, Mikulskis D, Lekunaite L. *Influence of amorphous nanodispersive SiO_2 additive on structure formation and properties of autoclaved aerated concrete,* Mater Sci 16(3) (2010), S. 257–63.

[3] Laukaitis, A., Kerienė, J., Kligys, M., Mikulskis, D., Lekūnaitė, L. *Influence of mechanically treated carbon fibre additives on structure formation and properties of autoclaved aerated concrete*, Construction and building materials 26(1) (2012), S. 362–371.

[4] Keriene, J., Kligys, M., Laukaitis, A., Yakovlev, G., Špokauskas, A., Aleknevicius, M. *The influence of multi-walled carbon nanotubes additive on properties of non-autoclaved and autoclaved aerated concretes*, Construction and Building Materials 49 (2013), S. 527–535

[5] Barsov, A.A., Galinovski, A.L., Pusakov, W.S. *Technologien der Ultrastrahlflüssigkeiten und –Suspensionen.* N.E. Baumann-MGTU, 2009.

[6] Stark, B. Möser, Eckart, A. *NeueAnsätzezurZementhydratation*, ZKG International 2 (2001), S.114-119

[7] Narayanan, K. Ramamurthy. *Structure and properties of aerated concrete: a review,* Cement & Concrete Composites 22 (2000), S. 321–329.

[8] Wei, S., Yiqiang, C., Yunsheng, Z., Jones, M.R. *Characterization and simulation of microstructure and thermal properties of foamed concrete,* Construction and Building Materials 47 (2013), S. 1278–1291.

[9] Karpova, E., Mohamed, A. E., Skripkjunas, G., Kerene, J., Kitschaite, A., Jakovlev, G., Matsijauskas, M., Pudov, I., Alijev, E., Senkov, S. *Modifizierung des Zementbetons mit Komplexzusatzmitteln auf Grundlage der Polykarboxilatäther, Kohlenstaffnanoröhren und Mikrokieselerde*, Baustoffe 2 (2015), S.40-48.

Ansprechpartner

Dr. Jakowlew Grigoriy jakowlew@udm.net
Bay Ing. Chasejew Damir hazeev.damir@mail.ru
Dr. Perwuschin Grigoriy isf@istu.ru
Dr. Pudow Igor PudovIA@yandex.ru
Politajewa Alena politaevaalyona@mail.ru
Abaltussowa Tatjana tanyshka-27@mail.ru

Ishewsker Staatliche Technische Universitat Kalashnikow
Studentscheskaya str. 7
426069 Ishewsk

Dr. Galinowski Andrej galcomputer@mail.ru
Moskauer Staatliche Technische Universitat Bauman
2-ich Bauman str. 5/1
105005 Moskau

Rübner, K., Schnell, A., Peplinski, B., Zimathies, A., Hempel, S.

Mikrostrukturelle und mineralogische Eigenschaften leichter Gesteinskörnungen aus Mauerwerkbruch

1. Einleitung

Poröse RC-Leichtgranulate mit Rohdichten zwischen 600 kg/m³ und 1400 kg/m³ können nach einem mehrstufigen mechanischen Prozess durch thermische Erhärtung bei 1180 °C aus ziegelhaltigem Mauerwerkbruch hergestellt werden [1, 2]. Diese Granulate erfüllen die Anforderungen an leichte Gesteinskörnungen nach DIN EN 13055 und es lassen sich damit Leichtbetone nach DIN EN 206-1/DIN 1045-2 herstellen. Ihre Festigkeits- und Dauerhaftigkeitseigenschaften sind mit denen herkömmlicher Leichtbetone mit Blähtonkörnungen sehr gut vergleichbar [2-4]. Das ist das Fazit aus dem in den letzten Jahren durchgeführten Verbundforschungsvorhaben „Aufbaukörnungen" [5]. Um jedoch die Granulatentstehung bzw. den Vorgang der Porosierung besser verstehen, den Herstellungsprozess optimieren und die Eigenschaften der Granulate maßschneidern zu können, wurden zusätzlich zu den makroskopischen Charakteristika, wie beispielsweise Porosität und Wasseraufnahme, die chemisch-mineralogischen und mikrostrukturellen Eigenschaften der Leichtgranulate untersucht. Dazu dienten Analysen mittels ICP-Emissionsspektrometrie, Röntgenpulverdiffraktometrie, Quecksilberporosimetrie und mikroskopischen Verfahren. Im Beitrag wird über die Ergebnisse der Gefüge- und Porenstrukturuntersuchungen an Leichtgranulaten im Vergleich zu herkömmlichem Blähton berichtet.

2. Versuchsdurchführung
2.1. Materialien

Mauerwerkbruch mit unterschiedlichen Ziegelgehalten diente als Ausgangstoff zur Herstellung der RC-Leichtgranulate. Die stoffliche Zusammensetzung der untersuchten Mauerwerkbrüche ist in Tab. 1 zusammengestellt. Zur Granulaterzeugung wurde der Mauerwerkbruch gebrochen und auf Korngrößen kleiner 100 µm aufgemahlen. Das Mehl wurde unter Zusatz von 3 % Siliciumcarbidpulver (SiC) als Blähmittel homogenisiert und anschließend unter Befeuchten mit Wasser zu Grüngranulaten geformt.

Tab 1: Stoffliche Zusammensetzung der untersuchten Mauerwerkbrüche

Mauer-werk-bruch	Körnung (mm)	Zusammensetzung (M.-%)			
		Ziegel + Klinker	Beton + Gesteinskörnung	Sonstige mineralische Bestandteile	Fremdbestandteile
MW 0	0/32	26	48	19	7
MW 1	0/32	48	40	11	1
MW 2	0/8	26	40	10	1
MW 3	8/32	71	23	5	1
MW 4	0/5	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
MW 5	0/32	26	49	19	7
MW 9	4/16	92	3	4	--
MW 11	16/32	88	7	6	--

Sonstige mineralische Bestandteile: Mörtel, Putz, Keramik; Fremdbestandteile: Kunststoffe, Glas, Papier, Boden; n.b. - nicht bestimmt

Die Erhärtung und Porosierung der Granulate erfolgte in einem Drehrohrofen bei 1180 °C. Durch die Variation des Heizregimes und der Brenndauern wurden RC-Leichtgranulate mit Rohdichten zwischen 600 kg/m³ und 1300 kg/m³ erzeugt [1, 2]. Die RC-Leichtgranulate wurden in die Korngruppen 2/4 und 4/8 mm klassiert.
Die Gefüge- und Mikrostrukturuntersuchungen erfolgten an RC-Leichtgranulaten, die aus Mauerwerkbruch MW 1 mit ca. 50 % Ziegelanteil erzeugt wurden. Vor den Analysen wurden die Granulate über einem Sieb gewaschen und anschließend bei 105 °C getrocknet.
Als Vergleichsmaterial für die Untersuchungen dienten kommerzielle Blähtone aus Deutschland und Belgien und die für deren Produktion eingesetzten Tonmehle.

2.2 Untersuchungsverfahren

Die Mineralphasen des Mauerwerkbruchs und der daraus hergestellten RC-Granulate wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie bestimmt. Dazu diente ein Bruker-AXS D-5000 Diffractometer in Bragg-Brentano-Geometrie mit einem Halbleiterdetektor und CuKα-Strahlung mit 40 kV x 30 mA. Die Analysen erfolgten in einem 2Theta-Bereich von 6° bis mindestens 50° mit einer Schrittweite von 0,02° und einer Geschwindigkeit von 40 s pro Schritt.
Die chemische Analyse des Mauerwerkbruchs erfolgte mittels ICP-Emissionsspektrometrie mit einem iCAP 6000 (Thermo Fisher Scientific GmbH). Dazu wurde die Feststoffprobe mit einem HNO_3/H_2O_2/HF-Säuregemisch und anschließender Komplexierung mit H_3BO_3 bei 215 °C für 30 min im Mikrowellensystem START 1500 (MLS GmbH) vollständig aufgeschlossen.
Das Sinter- und Schmelzverhalten der Mauerwerkbrüche wurde mit einem Heiztischmikroskop mit automatischer Bildaufnahme, bestehend aus Zeiss SV11 Stereomikroskop und Linkam TS1500 Heiztisch, untersucht.
Zur Kornformanalyse der Granulate diente ein photooptisches Partikelanalysegerät Camsizer (Retsch). Die Messung erfolgte nach dem Prinzip der dynamischen Bildanalyse. Die Kornformparameter Sphärizität, Breite/Länge-Verhältnis und Rauigkeit nach DIN ISO 9276-6 [6] wurden ermittelt.
Die Untersuchung frischer Bruchflächen der Granulate erfolgte mit einem digitalen Lichtmikroskop (DNT) mit einer 10-20-fachen Vergrößerung. Außerdem wurde ein Elektronenmikroskp XL 30 ESEM (Philips) eingesetzt. Das Gerät wurde im Low-Vacuum-Modus bei 80-90 Pa betrieben, so dass die Proben ohne das Aufbringen einer Leitfähigkeitsschicht im naturbelassenen Zustand gemessen werden konnten.
Die Quecksilberintrusionsmessungen wurden mit einem Porosimeter Auto Pore III 9400 (Micromeritics) nach ISO 15901-1 [7] durchgeführt. Die Analysen erfolgten bis zu einem Maximaldruck von 405 MPa, so dass mit einem Kontaktwinkel von 140° und einer Oberflächenspannung des Quecksilbers von 0.48 N/m Poren bzw. Poreneingänge mit Durchmessern von 4 nm bis zu 320 µm erfasst wurden. Aus der pyknometrischen Bestimmung des Probenvolumens mit Quecksilber wurde die scheinbare Porosität ermittelt.
Die Rohdichte und die kapillare Wasseraufnahme der Leichtgranulate wurden mittels Pyknometerverfahren nach DIN EN 1097-6 [8] bestimmt. Die Wasseraufnahme unter Vakuum von 2 kPa erfolgte in Anlehnung an DIN EN 1936 [9]. Zur Messung der Reindichte diente die Gaspyknometrie nach DIN 66137, Teil 2 [10] mit einem Heliumpyknometer AccuPyk 1330 (Micromeritics). Die Gesamtporosität wurde aus Rohdichte und Reindichte nach DIN 66137, Teil 1 [10] berechnet.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Chemisch-mineralogische Eigenschaften von Mauerwerkbruch und Tonrohstoffen

Zur Erzeugung poröser Leichtgranulate aus Ton, Schiefer oder auch Mauerwerkbruch durch Blähen in einem Temperaturbereich von 1100 bis 1300 °C gelten für die eingesetzten Ausgangsstoffe zwei Bedingungen [11, 12]. Erstens müssen sie bei der Prozesstemperatur einen pyroplastischen Zustand mit Ausbildung von Sinter- und Schmelzphasen mit geeigneter Viskosität erreichen, um freigesetztes Gas einzuschließen und nur langsam entweichen zu lassen. Zweitens sind Komponenten erforderlich, die bei der Prozesstemperatur Gas freisetzen, das das pyroplastische Material aufbläht und porosiert. Die sogenannten blähfähige Tone, aus denen herkömmliche Blähtone hergestellt werden, erfüllen diese Bedingungen Diese Tonrohstoffe setzten sich aus verschiedenen Tonmineralien zusammen, wobei sie am besten viel eisenreichen Illit enthalten sollten. Insgesamt kann der Mineralgehalt der blähfähigen Tone in einem großen Bereich qualitativ und quantitativ schwanken, wie die Zusammenstellung von Literaturdaten in Tab. 2 zeigt. Welche Mineralgehalte in welchem Anteil die Blähfähigkeit eher befördern oder einschränken wird von den Autoren kontrovers diskutiert [11-14]. Dagegen kann aber unabhängig vom Mineralphasenbestand aus der chemischen Zusammensetzung die Blähfähigkeit, d.h. genau genommen das Erreichen des pyroplastischen Zustands, eines Rohstoffs abgeschätzt werden. Wichtig ist hierbei das Verhältnis zwischen SiO_2, Al_2O_3 und Flussmittel (Summe CaO, MgO, Fe_2O_3, Na_2O und K_2O), das innerhalb der in Abb. 1 eingetragenen blähfähigen Bereiche nach Riley [11], Wilson [15] bzw. White [16] liegen soll.

Tab. 2: Durchschnittliche Mineralphasenzusammensetzung blähfähiger Tonrohstoffe

Mineralphase	Kaolinit	Illit	Quarz	Feldspat	Calcit	Siderit	Pyrit	Quelle
Zusammen-	26-45	15-32	18-40	0-5	0-10	0-3	2-9	[12]
setzung (M.%)	5-45	15-32	15-45	0-10	0-10	0-5	0-4	[17]

Anders als die blähfähigen Tonrohstoffe besteht der ziegelhaltige Mauerwerkbruch mineralogisch hauptsächlich aus Quarz und Calcit, zwei Mineralphasen, die sich eher negativ auf die Schmelzphasenbildung auswirken sollten [12]. Weiterhin werden in geringem Maße Hämatit, Alkalifeldspat, Muskovit, Illit und Diopsid/Augit im Mauerwerkbruch identifiziert. Das Röntgendiffraktogramm des Mauerwerkbruchs MW 1 zeigt Abb. 1, links. Die chemische Zusammensetzung aller untersuchten Mauerwerkbrüche liegt aber unabhängig vom Ziegelgehalt innerhalb der definierten blähfähigen Bereiche, auch wenn sie im Vergleich zu den betrachteten Blähtonen im allgemeinen etwas höhere SiO_2-Gehalte und dafür geringere Al_2O_3-Gehalte aufweisen. Dementsprechend sollte der Mauerwerkbruch im angezielten Temperaturbereich zwischen 1150 °C und 1300 °C auch den gewünschten pyroplastischen Zustand erreichen. Abb. 2 zeigt die Zusammensetzung von Mauerwerkbrüchen mit Ziegelgehalten zwischen 26 % und 92 % im Vergleich zu ausgewählten Tonrohstoffen.
Sinter- und Schmelzuntersuchungen bestätigen, dass die Mauerwerkbrüche tatsächlich einen pyroplastischen Zustand erreichen. So beginnt das Sintern von Mauerwerkbrüchen mit Ziegelgehalten ≤ 50 % bei etwa 900 °C und verläuft in zwei Temperaturintervallen. Bei 1300 °C beginnt das Material zu schmelzen. Die zum Vergleich gemessenen Tonrohstoffe zeigen nur ein Sinterintervall, aber die gleichen Temperaturbereiche. Für die Granulatherstellung im Drehrohrofen sind jedoch erfahrungsgemäß Temperaturen von 1180 °C ausreichend [1, 2, 5].

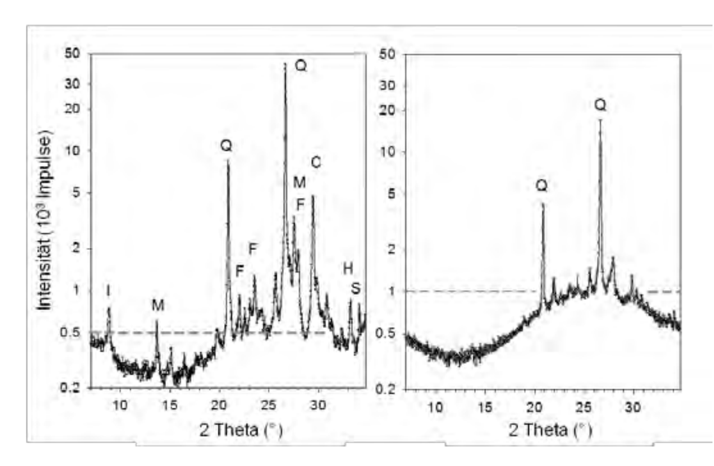


Abb. 1: Röntgendiffraktogramme des Ausgangsstoffs Mauerwerkbruch MW 1 mit 3 % SiC-Pulver (links) und des daraus hergestellten porosierten RC-Leichtgranulats (rechts) (I Illit, M Muskovit, Q Quarz, F Alkalifeldspat, C Calcit, H Hämatit, S Siliciumcarbid)

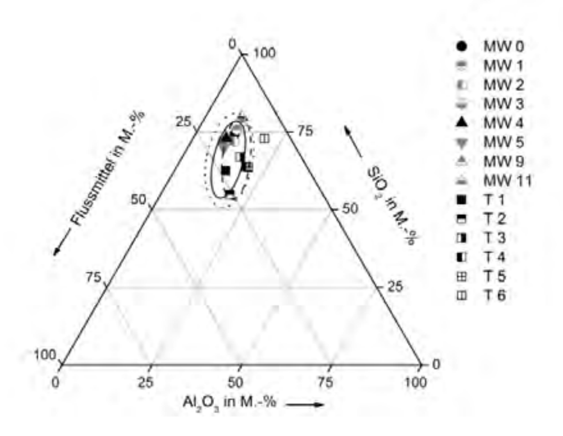


Abb. 2: Chemische Zusammensetzung von Mauerwerkbrüchen (MW) mit unterschiedlichem Ziegelgehalt und von verschiedenen blähfähigen Tonen (T) (T 3 aus [18], T 4 aus [13], T 5 und T 6 aus [12], blähfähige Bereiche nach Riley [11] (—), Wilson [15] (- -) und White [16] (….))

Die zum Aufblähen und Porosieren des pyroplastischen Materials benötigten Gase werden von den Tonrohstoffen durch die Freisetzung von Kristallwasser, die Umwandlung bzw. Zersetzung von Carbonaten, Eisenoxid, Eisenhydroxid und organischen Substanzen erzielt. Teilweise werden auch Rotschlamm, Schweröl, Bitumen und Eisenoxide als blähende Substanzen zugesetzt [12, 13, 19]. Im Mauerwerkbruch wird durch die Zersetzung von Sulfat-, Calcit-, Hämatit- und, Illit-Komponenten und die Abspaltung von Hydratwasser aus den Mineralphasen Gas freigesetzt wie thermoanalytischer Untersuchungen zeigen. Die Menge an freigesetztem Gas ist jedoch zu gering oder die Gasfreisetzung erfolgt in einem ungeeigneten Temperaturbereich. Denn in Brennversuchen im Drehrohrofen wurde festgestellt, dass ohne Zusatz eines Blähmittels (z.B. SiC-Pulver) kein Blähen der Grüngranulate erfolgt [20].

3.2. Habitus, Gefüge und Porenstruktur von RC-Granulaten und Blähton

Sowohl für Blähtone als auch für RC-Granulate bewirkt die thermische Behandlung im Drehrohrofen eine Gefügeverfestigung bei gleichzeitiger Volumenvergrößerung und Porosierung durch das Blähen. In Abhängigkeit von Art und Menge der blähenden Komponenten und vom Ofenregime erreichen die Leichtgranulate Rohdichten zwischen 600 kg/m³ und 1400 kg/m³. Blähtone sind je nach Herkunft braun, grau oder dunkelgrau gefärbt. Die aus ziegelrotem Mauerwerkbruch hergestellten RC-Leichtgranulate zeigen ein graues bis grau-weißes Erscheinungsbild. Mit einer Sphärizität größer 0,9 und einem Länge/Breite-Verhältnis zwischen 1,1 und 1,2 sind sie genauso wie die Blähtone nahezu rund, weisen aber auch eine gewisse Oberflächenrauigkeit

auf. Die RC-Granulate liegen mit ihrer Kornform zwischen den runden und gebrochenen Blähtonen.
Im Inneren weisen sowohl Blähtone als auch RC-Granulate eine makroporöse Struktur auf. In Abb. 3 sind mikroskopische und elektronenmikroskopische Aufnahmen von frischen Bruchflächen der Granulate gegenübergestellt. Die mikroskopischen Aufnahmen zeigen, dass sich die RC-Granulate je nach Rohdichte aus unterschiedlich stark geblähten Partikeln zusammensetzen. Neben vollständig geblähten Granulaten existieren Körner mit einer porösen Außenschicht und einem wenig oder ungeblähten Kern, wobei das Ausmaß des wenig bzw. ungeblähten Anteils variiert. Daraus ergeben sich auch die unterschiedlichen Rohdichten der RC-Granulate. Im Gegensatz dazu weisen die Partikel der untersuchten Blähtone ein makroskopisch dichteres Gefüge mit einem ziemlich gleichmäßigen Blähgrad auf. Sie enthalten aber auch millimetergroße Risse. Die unterschiedlichen Rohdichten werden über ein insgesamt mehr oder weniger geblähtes Material erreicht.

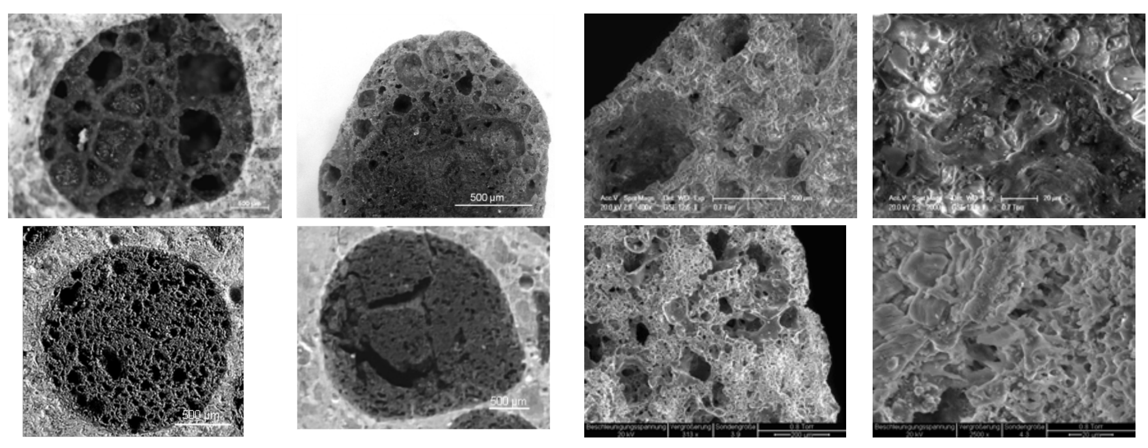


Abb. 3: Lichtmikroskopische und ESEM-Aufnahmen frischer Bruchflächen von RC-Leichtgranulat (oben) und Blähton (unten) (links, Mitte links: Lichtmikroskop, Mitte-rechts, rechts: E-SEM)

Die ESEM-Aufnahmen zeigen, dass die Leichtgranulate eine sehr heterogene Porenstruktur haben. Sowohl die RC-Granulate und als auch die Blähtone enthalten unregelmäßig geformte Poren unterschiedlicher Größe mit Porenweiten von wenigen Mikrometern bis zu fast einem Millimeter. Das Feststoffgerüst ist durch großvolumige lange Poren durchbrochen und die Gerüstwände sind von vielen kleinen Poren durchsetzt. Außerdem haben die geblähten Bereiche meist geschmolzene Oberflächen. Dabei weisen die RC-Granulate glasige Schlieren auf, während der untersuchte Blähton eher aus plättchenförmigen Schichten besteht.
Das Vorliegen von glasig-amorphen Phasen in den geblähten RC-Granulaten wird durch die Ergebnisse der Röntgenbeugungsmessungen bestätigt. Ein Vergleich der in Abb. 1 dargestellten Röntgendiffraktogramme des Mauerwerkbruchs mit dem des daraus hergestellten RC-Granulats zeigt, dass die thermische Behandlung eine starke Veränderung der mineralogischen Zusammensetzung bewirkt. In den RC-Granulaten gibt es eine starke Zunahme des amorphen glasigen Anteils zusammen mit einer Abnahme aller kristallinen Quarzreflexe. Die Reflexe von Calcit, Hämatit, Muskovit und Illit sind vollständig verschwunden. Für Blähtone werden generell ähnliche mineralogische Veränderungen, d.h. die Umwandlung kristalliner Bestandteile in amorphe Phasen diskutiert [18, 21].
Die Porenstruktur der Leichtgranulate kann durch die Ergebnisse der Quecksilberintrusionsmessungen quantitativ bewertet werden. Die aus den Messungen abgeleiteten

numerischen Ergebnisse sind zusammen mit den Dichte- und Porositätsdaten in Tab. 3 zusammengestellt. Typische kumulative und differentielle Porenvolumenverteilungen von RC-Granulaten und Blähton unterschiedlicher Rohdichte zeigt Abb. 4. Die Hysterese zwischen Intrusions- und Extrusionskurve ist charakteristisch für hochgebrannte Tone und Ziegel, bei denen nahezu das gesamte intrudierte Quecksilber im Porensystem eingeschlossen bleibt [22-24]. Das untermauert den elektronenmikroskopischen Befund, dass in den Leichtgranulaten ein unregelmäßiges Netzwerk aus uneinheitlich geformten Poren vorhanden ist. Es lässt sich vermuten, dass darin große Poren über enge Porenhälse (Flaschenhalsporen) zufällig miteinander oder mit kleineren Poren verbunden sind.

Tab. 3: Ergebnisse der Porositäts- und Quecksilberporosimetrieuntersuchungen an RC-Leichtgranulaten (RCG) und Blähtonen (BT)

	Dichte-/Porositätsuntersuchungen			Quecksilberporosimetrie		
Leicht-granulat	Rohdichte (kg/m³)	Reindichte (kg/m³)	Gesamt-porosität (%)	Scheinbare Porosität (%)	Gesamt-porenvolumen (mm³/g)	Häuf. Porendurch-messer (µm)
RCG 640	640	2620	75,6	72,0	1088,0	29,1
RCG 720	720	2690	73,2	72,6	1119,5	18,3
RCG 1160	1160	2670	56,6	49,4	382,2	29,0
RCG 1390	1390	2700	48,5	49,1	370,3	4,6; 29,1
RCG 1410	1410	2660	47,0	41,1	269,8	0,8; 7,4
BT 1040	1040	2780	62,6	57,1	546,9	1,8
BT 1240	1240	2590	52,1	39,4	242,7	0,4; 1,8

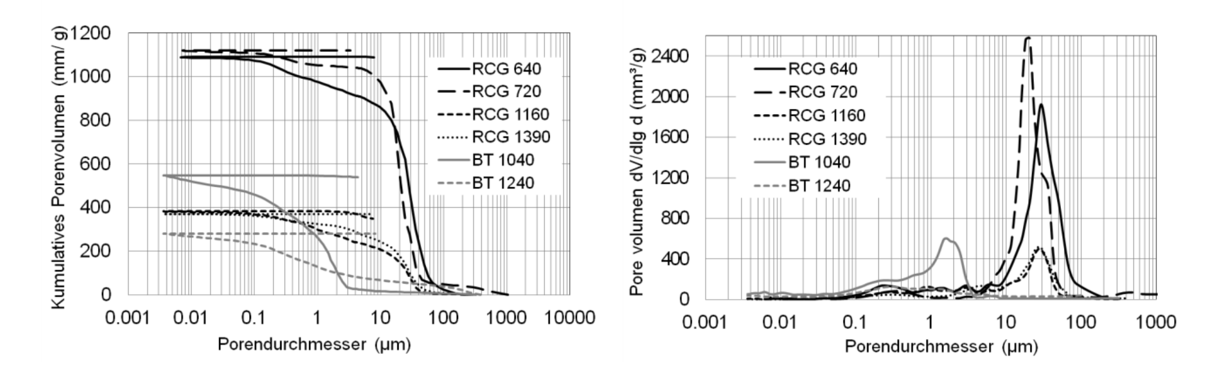


Abb. 4: Kumulative (links) und differentielle (rechts) Porenvolumenverteilungen aus Quecksilberintrusionsmessungen für RC-Leichtgranulate (RCG) und Blähtone (BT) mit unterschiedlichen Rohdichten (Werte in kg/m³)

Die Gesamtporenvolumen der RC-Granulate und Blähtone sind mit Werten zwischen 700 kg/m³ und 1400 kg/m³. ziemlich hoch. Sie nehmen mit abnehmender Kornrohdichte zu und verhalten sich damit genauso wie die aus Dichtemessungen ermittelten Gesamtporositäten. Die aus der Quecksilberintrusion bestimmten scheinbaren Porositäten sind nur 1-7 % kleiner als die Gesamtporositäten, d.h. der größte Teil der Poren wird mittels Quecksilberporosimetrie erfasst. Alle Leichtgranulate enthalten Makroporen [25] in einem weiten Bereich von 0,1 µm bis zu 320 µm. Die Maxima der Porenvolumenverteilung liegen bei den RC-Leichtgranulaten und den Blähtonen aber in unterschiedlichen Bereichen. Während die RC-Leichtgranulate vor allem Poren mit Durchmessern

größer 5 µm aufweisen, ist das Verteilungsmaximum bei den Blähtonen zu kleineren Durchmessern von 0,1-5 µm verschoben. Dementsprechend liegt der häufigste Porendurchmesser bei 20-30 µm bzw. 2-7 µm.

Durch die sehr heterogene Makroporenstruktur und die partiell glasartigen inneren Oberflächen zeigen die RC-Granulate und Blähton typischerweise eine sehr moderate kapillare Wasseraufnahme von 8-16 % bzw. 15-25 %, die nahezu unabhängig von der Kornrohdichte ist [2, 19, 26], wie Abb. 5 zeigt. Dabei wirkt sich die Mikrostruktur der RC-Granulate noch günstiger auf die angezielte möglichst geringe Wasseraufnahme aus als die der Blähtone. Die zufällig miteinander verbundenen Poren unterschiedlicher Größe und Form, darunter auch Flaschenhals- und Dead-end-Poren, bewirken offensichtlich, dass das kapillare Saugen der Granulate sporadisch verlangsamt wird, beispielsweise wenn eine enge Pore in einen großvolumigen Hohlraum mündet. Auch die in den Poren vorhandene Luft, die nicht entweichen kann, führt zu einer unvollständigen Füllung der Poren. Dieser Effekt tritt nicht mehr auf, wenn die Wasseraufnahme im Vakuum bei 2 kPa bestimmt wird, da dann die Luft aus den Poren der Granulate entfernt ist. Die Wasseraufnahmen unter Vakuum verhalten sich indirekt proportional zur Kornrohdichte (Abb. 5).
Gleichzeitig bedingt die charakteristische Porenstruktur die bekannte gute Eignung der RC-Granulate und Blähtone als Gesteinskörnung im Leichtmörtel und -beton [3-5, 19, 26]. Denn bei optimaler Berücksichtigung der zusätzlichen Wasseraufnahme der Leichtgranulate bei der Betonherstellung speichern die makroporösen Granulate Wasser und geben es erst später in der Erhärtungsphase des Betons sukzessive ab. Diese Eigenschaft der Leichtgranulate reduziert bekanntermaßen das Frühschwinden und/oder führt durch den Effekt der inneren Nachbehandlung zu einer gut ausgebildeten Zuschlag/Zementmatrix-Grenzfläche im Leichtbeton/-mörtel [27-33].

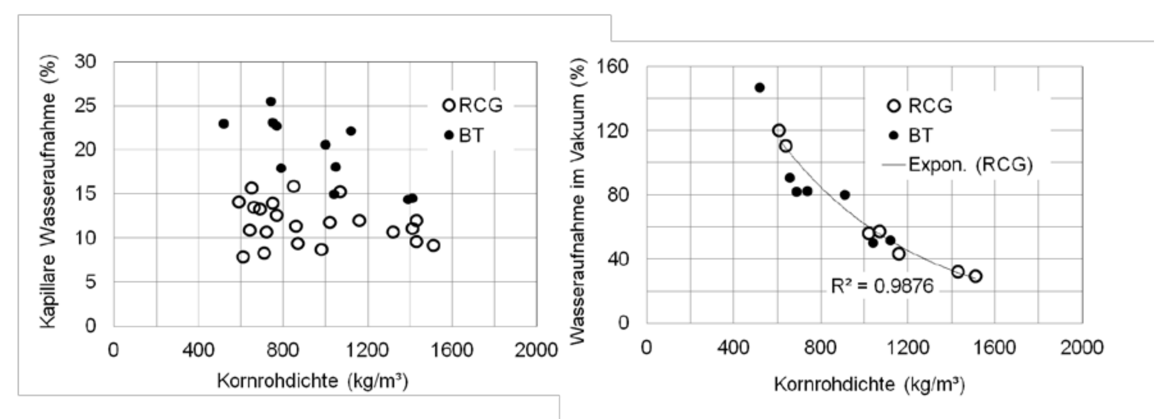


Abb. 5: Kapillare Wasseraufnahme und Wasseraufnahme unter Vakuum von RC-Leichtgranulaten (RCG) und Blähtonen (BT) in Abhängigkeit von der Kornrohdichte

4. Zusammenfassung

Die chemisch-mineralogischen und mikrostrukturellen Eigenschaften von RC-Leichtgranulaten aus Mauerwerkbruch und von Blähtonen sowie die Zusammensetzung der jeweiligen Ausgangsstoffe wurden miteinander verglichen.
Ziegelhaltiger Mauerwerkbruch besteht, anders als die hauptsächlich Illit und Kaolinit enthaltenden Tonrohstoffe, vor allem aus Quarz und Calcit. Unabhängig davon erreichen beide Materialien bei Temperaturen zwischen 1100 °C und 1300 °C einen pyroplastischen Zustand, da ihre chemische Zusammensetzung, insbesondere das Verhältnis von SiO_2, Al_2O_3 und Flussmittel, im Riley-Bereich blähfähiger Stoffe liegt. Bei

Vorhandensein bzw. Zusatz eines Blähmittels erfolgt eine Volumenvergrößerung und Porosierung.
RC-Leichtgranulate und Blähtone haben typischerweise Rohdichten zwischen 600 kg/m³ und 1400 kg/m³. Die grauen bis grau-weißen RC-Granulate sind ebenso wie die bräunlichen oder grauen Blähtone nahezu runde Körner mit etwas rauer Oberfläche. Die RC-Granulate erreichen die verschiedenen Rohdichten durch unterschiedliche Anteile an voll-, halb- und wenig geblähten Partikeln. Dagegen haben Blähtone makroskopisch eher ein unterschiedlich stark, aber für die jeweiligen Einzelkörner gleichmäßig porosiertes Gefüge.
RC-Granulate und Blähtone enthalten glasig-amorphe Phasen. Beide Materialien weisen eine makroporöse heterogene Porenstruktur auf, wobei das Feststoffgerüst durch großvolumige lange Poren durchbrochen ist und die Gerüstwände von vielen kleinen Poren durchsetzt sind.
Porosität und Porenvolumen beider Leichtgranulate sind umgekehrt proportional zur Kornrohdichte. RC-Granulate bestehen hauptsächlich aus Poren mit Durchmessern größer als 5 µm, bei den untersuchten Blähtonen ist die Porenverteilung zu kleineren Durchmessern zwischen 0,1 µm und 5 µm verschoben.
Die glasig-amorphen Gefügeanteile und die heterogene Makroporenstruktur der Granulate führen zu der für gute leichte Gesteinskörnungen typischen moderaten kapillaren Wasseraufnahme und einem dichten Zuschlag/Zementmatrix-Verbund im Leichtbeton.

Dank

Die Untersuchungen wurden im Rahmen des Forschungsprojekts „Aufbaukörnungen“ (2009-2012) durchgeführt, das durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) im Rahmen der Förderinitiative „r² - Innovative Technologien für die Ressourceneffizienz“ gefördert wurde. Die Vertiefung der Arbeiten erfolgte im Forschungsprojekt „RC-Leichtgranulate“ (seit 2014), das durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) im Rahmen des Zentralen Innovationsprogramms Mittelstand (ZIM) gefördert wird.

Literatur

Die Literaturliste ist in der Langfassung des Beitrags auf dem Datenträger enthalten.

Autoren:

Dr. Katrin Rübner, Dr. Burkhard Peplinski, Annett Zimathies katrin.ruebner@bam.de
BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
Unter den Eichen 87, 12205 Berlin

Dipl.-Ing. Alexander Schnell alexander.schnell@uni-weimar.de
Bauhaus-Universität Weimar
Coudraystr. 7, 99423 Weimar

Dipl.-Ing. Simone Hempel Simone.Hempel@tu-dresden.de
Technische Universität Dresden
Georg-Schumann-Str. 7, 01187 Dresden

Leonovich S.N., Sviridov D.V., Schukin G.L., Radyukevich P.I., Belanovich A.L., Savenko V.P., Karpushenkov S.A.

Composition of dry mixes for non-autoclaved foam concrete natural curing

Key words: dry mix, foam, mineral additives, accelerating and plastizing modificator

The dry mix is designed for the production of non-autoclaved naturally curing foam concrete based on Portland cement, foamer Ufapore, mineral supplement (addition of sulfoaluminat, micro silica, basalt fiber), plasticizing and accelerating additive, re-dispergative powder. It is established that addition in dry mix of water (Water/Solid = 0,4-0,6), the subsequent mechanical swelling and curing of a foamy weight forms foam concrete with a density of 400-800 kg/m^3, with the strength of 1,1-3,4 MPa, with low water absorption (40-50%), without shrinkable cracks. The accelerating and plasticizing additive Citrat-T to composition of dry mix leads to increase of rheological properties of the made foam mix, and also reduction of time of its drying and curing. By means of the scanning electronic microscope the superficial microstructure on concrete chips are investigated. It is shown that basalt fiber and the powder Vinnapas 8034 H promoted formation of more fine crystalline hydrates that allows to change purposefully morphology of crystalline hydrates and gives the chance to operate foam concrete structurization process.

Introduction

Cellular concrete and foamed concrete-autoclaved aerated concrete (AAC) among heat-insulating building materials on a range of technical, economic, environmental and durability are superior to all other insulating materials.
Non-autoclave foam concrete is a versatile building material, produced from raw materials, affordable and accessible is an ordinary cement mortar composed of foaming and mineral modificators. They are used to fill the concrete mass by bubbles. The bubbles are distributed evenly throughout the volume of the material, thus making concrete easier with high thermal and sound insulation properties. Manufacture of foam concrete does not have difficulties it is enough to have the special foam and mixer, which is a mix of cement with the foam. With regard to the concrete, then the material is quartz sand, cement, lime, Aluminum powder and water. Preparation of material can be compared to the preparation of yeast dough, as the solution rises and increases in volume because of hydrogen. Unlike foam from aerated concrete starts from manufacturing, as hardening of aerated concrete is carried out in certain technological circumstances, namely in the autoclave. That is, such material can be manufactured in a specially equipped workshop.
Foam has a porous structure with a predominance of closed pores throughout the volume of the spherical form, in contrast to the anisotropic porous structure of gas concretes. But the foam has its drawbacks: its structural strength is lower than that of AAC, humid shrinkage in 2-4 times higher and the low resistance of foam concrete in the early stages of hardening.
The main disadvantage of non-autoclaved foam concrete is the low degree of hydration bonding, in contrast to the autoclave method of production, in which the hardening process of porous concrete mixture occurs as a result of the hydration of the cement at elevated temperature and pressure, and as a result of hydrothermal reactions of silicon

dioxide (quartz sand) and calcium oxide (lime). The low degree of hydration of cement, may be the cause of the shrinkage not autoclaved foamed concrete during operation. This disadvantage can be overcome through the use of hydration and hardening accelerators, active mineral additives and lower primary relationships with the help of special additives.
The undeniable advantage of manufacturing and application of dry mixes is the technological stability, manifested in the high precision of dosing, the degree of homogenization of their components, and hence the stability of the technological and operational properties of the ready-made material.
Analysis of the current state of the production of dry mixes has shown that, with all the diversity, dry mixes for foam concrete among them are virtually non-existent.
The aim of this work is the development of dry mix for manufacture of non-autoclaved foam concrete natural curing.
In order to achieve this goal, it was necessary to solve the following problems: examine the effects of various foam and mineral additives on density, structure and strength characteristics of foam; set optimal concentration of foaming agent and mineral supplements; develop the dry mix.
As a basis for the development of dry mix for foamed concrete used Portland cement-500 d-0 does not contain gypsum.
Foam received by mechanical mixing (300 RPM) dry powder with water (w/s) 0.4 -0.6 for 5 min, then heaving through the mixer (2000 RPM) for 2 min and curing.

Results and discussion

Due to use of dry mixes you can improve productivity, stability and, consequently, improve the quality of construction works, the duration of the retention period without changing properties.
When the dry mixes for manufacturing of foam blowing agent selection is the most important with a maximum magnification of foam and its high stability in foam-cement mixtures and to get qualitative foam concrete structure (with evenly distributed spherical pores of the same diameter). Properties of foaming agent used have a direct impact on the performance indicators of the foam.
In the production of cellular concretes are mainly used liquid foam concentrate from different raw materials. Apply foam concentrate and powdered in a solid, such as, sodium lauryl sulfate, Lauryl Sulfate, Ufapore (Norway), Berolan LP-W1 (Norway).
The above dry foam concentrate have both positive and negative attributes. The main drawback of most of them, particularly synthetic foam, is a small foam repetition factor and its sustainability in time in foam concrete mix.
Effectiveness of the blowing agents used in technology of construction materials, is defined by a set of properties, the most important of which is the foaming ability of their water cement mortal when it bubbles. In addition, foaming property depends on its concentration in cement mixtures, solubility, duration and intensity of foam cement slurry, the presence of various additives etc.
To establish the optimal conditions for stable foam cement mass optimization of blowing agents on stability of foam cement mass. Found that the most stable has foam cement mass when using powdered foam Ufapore with its concentration of 0.5% by weight of cement.
However, it turned out that the stability of foam cement mass lasts for 30-40 minutes, and then begins its decline in sediment foam mass on 40-50% and then hardening during 24 hours.
Authors developed additive Citrate-t [1.2], which allows to improve the ductility of a cement mortal and accelerate the setting time and hardening of cement stone and

concrete. Using this additive into the dry mix in quantities of 6% by weight of cement, has allowed us to improve the flow properties of foamed cement mass (flow is 85-50 mm, while without it 45-48 mm), sustainability foam mass and accelerate setting time (4 hours) and curing (6 hours) of foam concrete in comparison with foam mass without additives Citrate-t (24 hours and more).

In the course of experimental work showed that the swelling of a dry mix containing 6% additive Citrate-t and 0.5% foaming agent Ufapore by weight of cement (W = 0.4 – 0.6) a foam with a density of 300-700 kg/m^3, while drying after 10-15 days shrink cracks formed by a large number of ettringit per unit volume of foam concrete [3]. The primary component necessary for the formation of ettringit is calcium hydroxide produced at the hydration of Portland cement. Reduction of ettringit can be achieved through binding of calcium hydroxide in the process of the initial structure formation of foam in the poorly soluble compounds. A classic technique binding of calcium hydroxide in cement stone in the poorly soluble hydro silicates is the addition of amorphous silica. Effect of Silica fume on foam found in [4.5]. Foam, containing 5-7% Silica fume has equal strength gas concrete.

The study made use of micro silica MK-85-a byproduct of the interaction of ferrosilicon, which were injected into the dry mixture in 1-10% by weight of cement, which leads to an increase in the strength of foamed concrete up to 5% of MK-85. Further enhancing the content of Silica fume reduces strength of foam concrete. This is due to the need to improve water mixtures due to the high specific surface area Silica fume.

Higher strength of foamed concrete with Silica fume in the amount of 5% by weight of cement in our opinion related to the influence of Silica fume on the thixotropic properties of the system by changing the length of the structural elements-chains and their transition to contact interactions in spatial frame of the cell. This condition conforms to the minimum of Interfacial tension at the maximum the development boundary surfaces, which presupposes the existence of a large number of point-contact coagulation to limit filling system in which mass transition to coherence in the middle order is hardening.

In [6.7] there is evidence on the use of porous concrete mixtures of modifying additives which can intensify processes of hardening foam concrete, change the composition of the unit, the substance of interporous partitions that leads to improved physical and mechanical characteristics of foamed concrete. These additives include supplement RSAM, a widening CSA modifier, which allows to give the cement properties, such as compensation for shrinkage deformation and strength.

Found that the addition of RSAM has a widening effect in not autoclave concrete, allowing it to offset the shrinkage of foam concrete with accelerated and plasticizing modificators Citrate-t. Defined limiting concentration of RSAM in the amount of 5-8% by weight of cement, the introduction of which into the dry mix is the manifestation of a widening effect when foam concrete.

Our experience shows that disperse reinforcement of foamed concrete different fibres are increasingly applied in many areas of construction. Of course, adding foam fibres may not change neither density nor the thermal conductivity of the material. This can affect the structural indicators. One of the major drawbacks of foam concrete is its high fragility, leading to cracks and a chip-in block when working with them. In addition, not autoclaved foamed concrete with high shrinkage deformation, resulting in products with cracks or even to destruction. Addition to composition of foam concrete of mineral fibres can eliminate or at least minimize these negative qualities.

Increase the strength, fracture toughness and shrinkage phenomena of foamed concrete can be due to the introduction of the optimal number of basalt fiber and its equitable distribution in foam concrete mix. Basalt fiber is a byproduct of a basalt

roving. Set [8.9] that on the boundary of the foam-cement mass and basalt fibre in the amorphous state, interaction with the advent of advanced tumors. On the surface of thin basalt fiber in the field of mechanical defects created centers of crystallization to form a network of thin hexagonal plates and needle crystals, fused with spherical grains the cement system, further increasing the fiber as a disperse reinforcement.
Given the effectiveness of the above mineral supplement, such as micro silica MK-85, RSAM and basalt fibre, experimental study were carried out on optimization of dry Portland cement-based mixes, Ufapore (0.5%) and foaming agent that accelerates and plasticizing Citrate (6%) and the establishment of optimal concentrations of mineral additives in the dry mixture on physical and mechanical properties of foam-cement mass and foam concrete. How we found the optimal concentrations of mineral admixtures in dry mixes are (% by weight of cement): micro silica MK-85-5%, 5%-RSAM, basalt fiber-4%. Manufacture of foam concrete of this whole dry mix and curing lets get not autoclave foam density 300-700 kg/m^3 depending on w/s (0.4-0.6) and compressive strength 0.5 -1.8 MPa without shrinkage cracks.
However, the resulting foam has a low strength, high water absorption. To address the above mentioned shortcomings in the dry mixture we injected re-dispersed powder Vinnapas 8094 H (co-polymer of ethylene, vinyl chloride and vinil aurat).
Redispersed powders (EPA) are dry polymers obtained by spray drying latex dispersions in water [10]. At addition water EPA once again form the water polymer dispersions. EPA used mainly in dry construction mixtures, for higher strength contact and improving the hydrophobic properties. After mixing a modified EPA dry mix with water, polymer powder completely redispersed (goes in dispersed form). In the process of formation of water-cement gel foam and its curing particles dispersion form a film. These polymer films are in cavities and emptiness's of the hardened foam concrete and increases its strength. Polymer films show good adhesion to the solidified product particles of foam, which ensures their lasting attachment to the cement structure. Thus, there are two structures in the material: cement foam concrete frame and reinforcing mesh of polymer films feature that work together and provide the required operational properties of foam concrete.
Research has shown that the introduction of a dry powder mix Vinnapas-8094 (H) in the amount of 3% by weight of cement to the surface foam density in -2 1.5 times his strength and reduced to 40-50% of its water absorption.
By using a microscope study of the microstructure surface chipped foam showed that addition of the dry mix based on Portland cement, foam Ufapore and mineral supplement (addition of sulfoaluminat RSAM, micro silica MK-85, basalt fiber), as well as Citrate supplements-t and baking Vinnapas-8094 (H) resulted in a change in the morphology of formation smaller needle crystals (fig. 1). In Figure 1. 1A represented the surface microstructure of foam made from dry mixes, not containing basalt fiber and polymer powder Vinnapas-8094 (H), in Figure 1. 1B-containing further 4% basalt, and in Figure 1. 1B-containing further 4% and 3% of basalt fiber powder Vinnapas-8094 (H).
As you can see from the Fig. 1 mikrofoto foam a polymer powder Vinnapas-8094 (H) contributes to more fine crystalline hydrate to purposefully alter the morphology of crystalline hydrate and gives the ability to manage the process of structure formation of foam.
Thus, as a result, it was developed the dry mix based on Portland cement, foamer Ufapore, accelerating plasticizing Citrate-t, Silica fume MK-85, sul'foaluminat supplements RSAM, basalt fiber and polymer powder Vinnapas-8094 (H), at zatvorenii water in which the a/r 04-0, 6, subsequent mechanical heaving (2000 RPM) and curing non-autoclave foam concrete is formed, foam-mass a density of 400-800 kg/m3

depending on w/s (0.4 -0.6) strength 1.1 -3.4 MPa, with low water absorption (50-60%), and non-shrinkage cracks and at the same as pressure foam concrete.

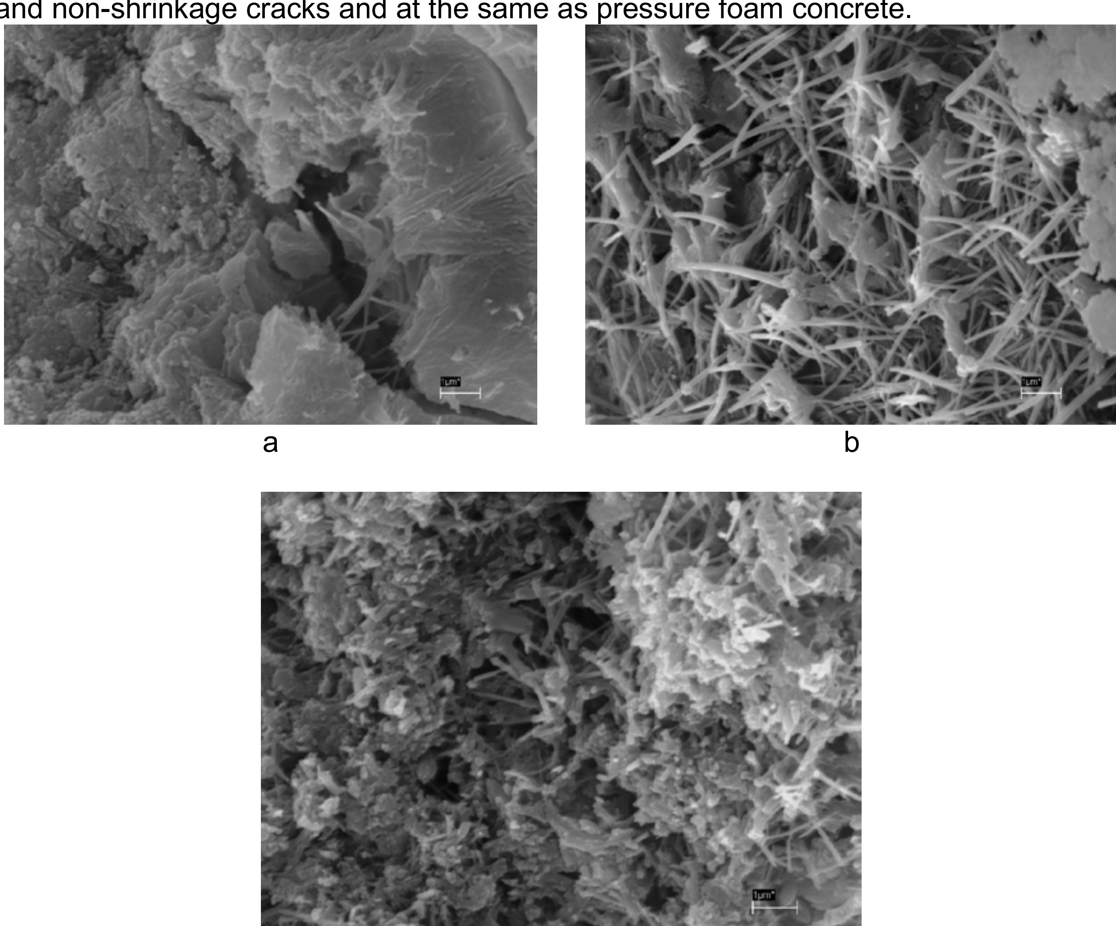


Figure 1: surface Microstructure the foam obtained from a dry mix: does not contain the basalt fiber and polymer powder Vinnapas-8094 (H) (a), containing 4% bazalt fibre (b) containing 4% and 3% of basalt fiber, powder Vinnapas-8094 (H) (in)

References

[1] Leonovich S.N., Sviridov D.V., Belanovich A.L., Shchukin G.L., Savenko V.P., Karpushenkov S.A. : *Extension of an expiration date of mix solutions,* Stroitel'nie Materialy (2012) 10. S. 74-77. (in Russian)

[2] Patent BY 18077. *Sposob polucheniya uskoritelya tverdeniya dlya betonov i stroitel'nih rastvorov* [Way of receiving the accelerator of curing for concrete and construction solutions]. Savenko V.P., Shchukin G.L., Leonovich S.N., Sviridov D.V., Belanovich A.L., Radyukevich P.I., Karpushenkov S.A. Declared 12.04.2012. Published 30.04.2014. Bulletin No. (In Russian)

[3] Velichko E.G., Komar A.G. : *Prescription and technological problems of foam concrete*, Stroitel'nie Materialy (2004) 3. S. 26-29 (In Russian)

[4] Udachkin I.V. : *Key problems of development of production of foam concrete*, Stroitel'nie Materialy (2005) 3. S. 8-9. (In Russian)

[5] Urhanova L.A. : *Use of secondary raw materials for production of foam concrete* Stroitel'nie Materialy (2008) 1. S. 34-35. (In Russian)

[6] Bezrukova T.F. : *Dobavki v yacheistii beton* [*Additives in cellular concrete*]. Moscow: VNIESM (1990). 37 p.

[7] Serdyuk V.P., Vahitov S.G. : *Intensification of structurization and curing of cellular concrete*, Promishlennost stroitel'nih materialov. Seriya 8. Promishlennost' avtoklavnih materialov i mestnih vyazhushchih (1983). Vip. 11. S. 13-15. (In Russian)
[8] Vasilevskaya N.G., Engzhievskaya I.G., Kalugin I.G. : *The cement compositions reinforced by a disperse basalt fiber*, Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta (2011) 3. S. 153-158. (In Russian)
[9] Vasilevskaya N.G., Engzhievskaya I.G., Kalugin I.G. : *Management of structure of cellular fibrobeton*, Izv. Vuzov. Razdel stroitel'stvo (2010) No. 11-12. S. 17-20. (In Russian)
[10] Golukov S.A. : *Modification of tiled glues redispersny polymeric powders VINNAPAS*, Stroitel'nie Materialy (2004) 3. S. 47-49. (In Russian)

Image captions

Figure. 1-Surface Microstructure the foam obtained from a dry mix: does not contain the basalt fiber and polymer powder Vinnapas-8094 (H) (a), containing 4% bazalt fibre (b) containing 4% and 3% of basalt fiber, powder Vinnapas-8094 (H) (in)

Sulejmanowa, L.A., Lessowik W.S., Kara K.A., Lessowik, G.A.

Zum Problem der Optimisierung von Porigkeit des Zellbetons der nichtautoklaven Erhärtung*

The current stage in the evolution of man and his environment is characterized by a significant change. Human activity on the scale comparable to the geological processes. Significantly increase the amount of CO_2 and other harmful gases at least in the atmosphere; increased noise load on the body type of "Homo sapiens". Natural and man-made disasters, turmoil, depression, suicide - a characteristic feature of the modern world.

Creating a favorable environment for human, building a new generation of composites based on theoretical assumptions of the new trans-disciplinary areas - geonika (geomimetika) [1 ... 5] allows you to contribute to the development of materials and improve the demographics of the planet Earth.

The changing environment affects not only the representation of the inorganic world, but also on the performance of construction composites. Using the provisions of technogenic metasomatism in the design and synthesis of porous composites of new generation allows you to create not only durable, but also conducive to human habitat [6…8].

The study of the formation of the pore structure of porous mixtures is fundamental for the creation of high-quality porous composites with the desired properties. For the study of the formation of the pore structure in the aerated concrete mixtures can be effectively used to expand the representation of the spherical cavity of the gas in the liquid phase as the control unit of the cell [9…11].

Increasing gas time mechanics biphase systems [12, 13] within an array is considered stationary and non-viscous incompressible fluid impermeable spherical shell with radius R is changed with time (Figure 1a).

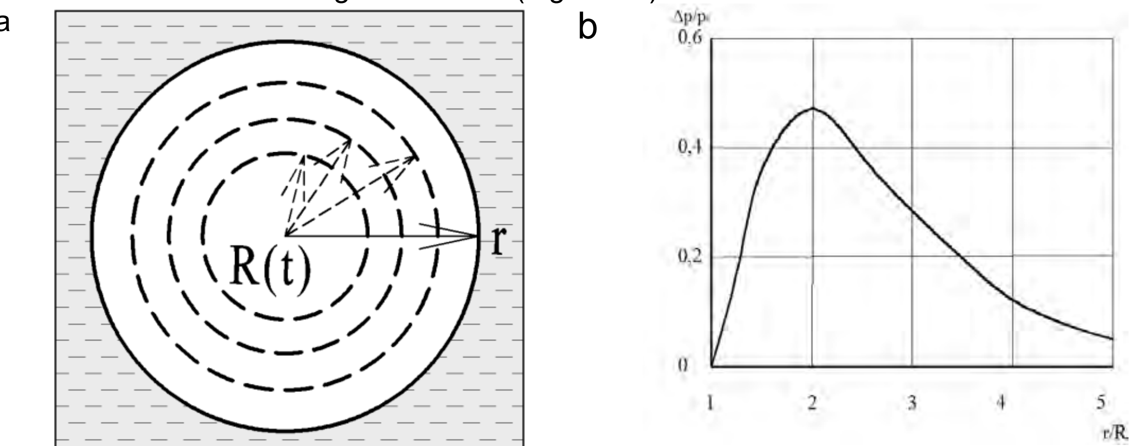


Figure 1. Scheme of gas pore growth in the liquid volume (*a*) and pressure distribution around a gas pore (b)

Inside gas pores the pressure can be considered as uniform. This pressure is equal to the pressure in the liquid phase at the pore boundary, i.e. at $r = R$, $p = p_R$. Changing a gas pore size *R(t)* is connected with the change of pressure $p_R - p_0$ through time, with the correlation called

Rayleigh equation: $R\ddot{R}+\frac{3}{2}\dot{R}^2=\frac{P_R-P_0}{\rho_l}$, where $\ddot{R}=\frac{d^2R}{dt^2}=\frac{d\dot{R}}{dt}$. (1)

Rayleigh equation in the form presented represents an equation of dynamics and describes the fact that the pressure drop in a non-viscous liquid phase is determined by inertial forces with spherically symmetric motion of the gas pores at the boundary. While isothermal expansion in non-viscous approximation (η = 0) distribution of pressure around the pore has non-monotonic extreme character with a maximum at a radius $r_m \approx \sqrt[3]{4}R$ (figure 1, b) [13].

When in the liquid phase there appears a pore in aerated concrete mixes the radius exceeds the critical radius R_*, then such a pore starts increasing in volume due to hydrogen generation into the pore.

The critical radius of the gas pore corresponds to a state of pore equilibrium with the surrounding liquid phase at the pressure within the pores being different from the fluid pressure upon the value of Laplacian jump

$$\Delta p = p_g - pl = 2\sigma/R_* . \quad (2)$$

The rate of increase in the pore volume of gas concrete mixture at $R >> R_*$ generally depends on chemical reaction rate of hydrogen generation, resistance of "pushed" liquid phase (dynamic effects), as well as energy effects caused by exothermic processes in the mixture.

Dynamic effects of expanding gas pores, associated with the characteristics of the surrounding continuous medium are caused by the inertia of the liquid and its viscosity. Therefore, in the mechanics of two-phase systems [12] they regard extreme schemes of gas pore growth, each of which corresponds to a single of the effects available:

-dynamic inertia circuit;

- Dynamic viscous scheme.

Based on the impermeability of the shell in Figure 1, and the rate of change of the radius of the shell $\dot{R}=\frac{dR}{dt}$ is equal to the radial velocity of the fluid particles on the surface u_R, i.e. $u_R=\dot{R}$. Radial velocity distribution in the fluid

$$u(r,t)=\dot{R}\frac{R^2}{r^2}, \quad (3)$$

where at the infinity ($r \to \infty$) liquid remains motionless.

Dynamic viscous diagram corresponds to the case when differential gas pressures in a pore $p_Г$ and liquid p_0 at any moment of time is balanced by a normal tensor component at the pore bounadary

$$p_r - p_0 = -2\eta\left(\frac{du_R}{dr}\right)_{r=R} = 4\eta\frac{\dot{R}}{R}. \quad (4)$$

Dynamic viscous scheme determines the rate of gas pores growth in a viscous fluid at small pore radius [12]. In many practical problems, such as vapor bubble growth in the volume of superheated water, the effects of viscosity play an insignificant role in the growth of pores. In this case the dynamic inertial scheme of pore growth is significant.

In accordance with the dynamic inertial scheme, pore growth in a fluid is caused by constant pressure $\Delta p = p_Г - p_0$, and the law of growth is in accordance with the Rayleigh equation (1).

Even at insignificant gas pressures in the pore the following strong inequality $\rho_Г$ << ρ_l remains valid and a gas pore in a liquid phase is, to a certain extent, a "void" in the liquid. Furthermore, in real conditions, the volume expansion rate R is much less than sound velocity in the gas phase. This means that gas pressure in the pore at any point in its growth can be considered uniform. Therefore, gas pressure at the pore boundary by the liquid is connected with gas pressure pg by Laplace equation in the form: $p_R^1 = p^g - 2\sigma H(z),$ (5)

where H (z) - the curvature of a pore surface assuming its asymmetry.

In conditions of steady motion in a non-viscous liquid the sphere does not experience resistance (the paradox of d'Alembert). In the case of accelerated motion of the sphere in a fluid the resisting force arises due to the effect of the apparent mass of fluid [12].

A body having accelerated movement in a liquid involves a certain mass of liquid into accelerated motion. Such a body seems to increase its mass and Newton's second law for the body is as follows:

$$F = (m + m_*)\frac{du}{dt}, \qquad (6)$$

where m - the own body weight; m * - apparent mass of fluid involved into the movement; F - force which causes the accelerated motion.

The amount of apparent mass for the sphere [12]: $m_* = \frac{2\pi}{3}\rho l R^3.$ (7)

Consequently, the added mass is half the mass of the liquid displaced sphere. For a moving body in the form of gas pores with a spherical shell of gas pores own weight m << m *, because ρ_g << ρ_l. Then the dynamics of rapid movement is determined mainly by the value apparent mass. Qualitatively, this is the situation with the growth of gas pores in the liquid phase and inertial resistance "pushes" the fluid can be explained by using the concept of apparent mass. Moreover, with a strong decrease in the rate of gas pores growth originally present in the fluid motion, as shown by experiments, lugs the pores away.

The above model representation of expanding gas pore dynamics allow the fluid to conduct an adequate analysis of experimental observations and data necessary to achieve reliable qualitative conclusions and quantitative assessment processes in the gas-concrete mixtures in the formation of pore structure. It should be taken into account that patterns of processes in porous concrete mixtures appear only statically.

A fundamental role in the mechanics of the two-phase system [12] belongs to discrete particle interaction with the surrounding volume of continuous phase. Studying this interaction is performed by a single control cell. The cell contains only one discrete particle (a vapor bubble and gas or solid particle) and adjacent to the particle area of the carrier continuous phase. Analysis of behavior of discrete particles as a single cell makes it possible to construct a theory of two-phase system.

Aerated concrete mixture at the stage of the structure formation can be viewed as a two-phase system with a unit cell of a growing bubble of hydrogen as dispersed phase and dispersion medium in the form of paste of binders and admixture.

The pore is evaluated by its volume V and characteristic linear dimension.
Behavior of a pore as a unit cell in the liquid phase in two-phase systems mechanics is regarded using the apparatus of the theory of similarity. Different numbers (criteria) of similarity are represented as a measure of relations of some forces acting within the volumes of adjacent phases on the phase boundary. These forces include a unit area

of interface. According to the law of conservation of momentum, the following evaluations are used:

– intertia forces $f_i \sim \rho g \omega^2$; (8)

– gravity force (Archimedes force): $f_g \sim g(\rho l - \rho_\Gamma) l$; (9)

– viscosity forces $f_\eta \sim \eta l\ \omega / l$. (10)

From the condition of compatibility for the normal component of the momentum at the interface "gas-liquid" (Laplace's formula) Evaluation of surface tension:

$f_\sigma \sim \sigma / l$. (11)

For cellular concrete technology it is important that only the forces of the surface tension force are aimed at giving the pore a spherical shape due to the desire for minimum excess free energy of the phase boundary. Three other forces, in general, cause a deformation of the pores.

Value-distorting and stabilizing forces expressed by the following numbers of similarity:

$$\frac{f_g}{f_\sigma} = \frac{g(\rho_Ж - \rho_Г) l^2}{\sigma} = B_0$$ – Bond number;

$$\frac{f_i}{f_\sigma} = \frac{\rho_Ж \omega^2 l}{\sigma} = W_e$$ – Weber number;

$$\frac{f_\eta}{f_\sigma} = \frac{\eta \omega}{\sigma} = N_{\eta\sigma}$$ – viscosity-capillar critarion.

In general, the conditions of the gas spherical pores are predetermined by the predominance of capillary forces and look like as follows:

$B_0 << 1$; $W_e << 1$; $N_{\eta\sigma} << 1$. (12)

The first inequality defines the static conditions of non-deformable spherical gas pores. Two other inequalities define the dynamic conditions of sphericity.

The mechanics of the two-phase system is shown that the laws of motion of the liquid in the pores may be described by equations similarity composed of three numbers similarity B_0, W_e и $N_{\eta\sigma}$. The number of issues is convenient to use other numbers of similarity obtained of the three numbers of similarity. For example, the ratio of inertial forces to the forces of gravity gives the Froude number:

$$F_r = \frac{W_e}{B_o} = \frac{f_i}{f_g} = \frac{\rho_l w^2}{g(\rho l - \rho_g) \cdot l} \approx \frac{w^2}{gl}$$ – Froude number.

Considering the time of the floating gas pore the Reynolds number (Re) is additionally used, representing the ratio of inertial forces to the force of viscosity. In the area of Re> 1 spherical character of a floating pore is evident provided We << 1. An accurate analysis of a purely viscous flows shows that when Re << 1 possible pore deformation is caused only by the ratio of inertial forces and surface tension forces, i.e., Weber number. This is attributed to the fact that in a purely viscous pore flowover, the full normal stress at the pore boundary is the same at all points of an interface surface and will not deform a pore, but only compensates the excess pore pressure caused by the curvature of the interface.

Assessment of the stability of gas pores in the liquid phase makes it possible to justify the resulting practical upper limit on the size of gas pores in cellular concrete. The assessment determines the stability of the static condition of non-deformable spherical gas pores quantitatively characterized by Bond number.

Bond number B_0 = 1 testifies to the equilibrium of gravity forces and surface tension forces for a gas pore (Figure 2).

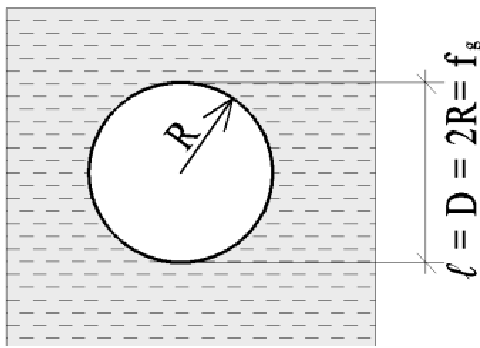


Figure 2. Scheme to the static condition of gas pore stability evaluation

The size of the pores of the gas with a spherical shell of radius R * with equal static forces, determined by the equation

$$R^* = \sqrt{\frac{\sigma}{g(\rho l - \rho_g)}} \approx \sqrt{\frac{\sigma}{g\rho l}}. \qquad (13)$$

The hydrostatic gas-liquid systems, the general equation of hydrostatic equilibrium:

$$2\sigma H(z) = g(\rho_1 - \rho_g)z + const, \qquad (14)$$

where $H(z)$ – surface curvature. In a particular case, at $const = 0$, $z = 2R^*$ и $H(z) = 1/R^*$ we obtain an equation (13). Condition $B_0 = 1$ in hydrostatics linear scale determines the area in which the forces of surface tension and gravity are comparable, and the equation (13) assumes a fixed value of the coordinate z. A linear scale is called capillary constant (constant Laplace):

$$b = \sqrt{\frac{\sigma}{g(\rho l - \rho_g)}}, \qquad (15)$$

which for most liquids is 1 ... 3 mm. Equations (15) and (13) are identical, but the concepts of legitimate use capillary constant (according to equation (15)), which gives twice the count values smaller than that by the equation (13).
Water with the surface tension σ = 72,75 • 10-3 J / m2 at 20 ° C, a density ρ = 103 kg / m^3 g = 9,81 m / s2 has the following:

$$b' = 2R'_э = \sqrt{\frac{72,75 \cdot 10^{-3}}{10^{-3} \cdot 9,81}} = 2,72 \cdot 10^{-3} m.$$

For a pore in cellular concrete mixture with $\rho = 1,8 \cdot 10^3$ kg/m^3:

$$b'' = 2R''_э = 2,03 \cdot 10^{-3} m.$$

Decreasing the surface tension value with the increase in temperature, for instance, up to $\sigma = 62,61 \cdot 10^{-3}$ J/m^2 at 80°C, results in the reduction of the radius to $2R''_{t=80°C} = 1,88 \cdot 10^{-3} m$, i.e. does not give any significant impact upon gas pore size.

In foam concrete mixes adding foam generating agent substantially reduces the surface tension at the interface. Let us assume the surface tension decreased by half and totaled the amount of 36 • 10-3 J / m2 at a density of the mixture ρ = 1,8 • 103 kg / m3. Then, the capillary constant, and ,respectively, the radius of gas pores: $b''' = 2R'''_э = 1,43 \cdot 10^{-3} m$

In technology of cellular concrete pore diameter has been adopted as a characteristic linear dimension. The estimates made allows to refer gas pores with D <2 mm in cellular concrete mixtures to form stable pores or Laplace pores. Accordingly, the pores with D ≥ 2 mm have unstable shape in porous concrete mixtures. [11]

Modern technologies of aerated concrete and foam concrete allow to obtain mixtures with a predominant pore diameter D = 1 mm and up to D = 2 mm in cellular heat insulating materials with high gas phase volume.

It is found that increasing the pore size in the liquid phase over D ≥ 2 mm leads to collapse of the pores and ellipsoid rotation shape with pulsation of the form under the action of surface tension forces of the varying curvature of the interface. In cellular concrete mixtures flattening or other deformation is caused by mixture "boiling". Gas pore volume V ≥ 2 cm^3, usually have a form of correct spherical segment in continuous medium. In aerated concrete mixtures due to the presence of large ellipsoidal segment pores there appear structural defects in the form of discontinuities, the so-called "cracks". In addition, the spherically segmental pores cause local breaks on the surface of gas concrete mixture gas emissions by type of "volcano" and settling of the mixture due to reduce the volume of the system.

Testing of the results of theoretical research allowed to develop a wide range of non-autoclaved cellular concrete hardening on various raw material resources of the Russian Federation and foreign states.

Control over the processes of formation of the porous structure of cellular concrete mixtures allows to obtain high performance porous composites. The regularities of the formation of the structure and principles to improve the efficiency of non- autoclave concretes have been developed through the use of composite binders, process control of three-phase dispersed pore system and improvement of technological methods of manufacture of cellular concrete products, which consists in the formation of the composition and particle size binders which correspond to the structure of thin walls interpore partitions , control over properties of mixtures for combining gas formation and structure formation processes, taking into account the balance of forces in the dispersion.

**This article was prepared as part of the research project RFBR №14-41-08002 «Theoretical Foundations of design and creation of intellectual composite materials with desired properties»*

References:

[1] Lesovik, V.S. Zum Problem der Forchung des System Mensch-Stoff-Umwell / W.S. Lesovik, A.M. Gridchin. 12. Ibaus. Internationale Baustofftagung. Weimar, 1994.

[2] Lesovik, V.S. Senkung der Energieintensitat der Baustoffproduktion durch die Energieanwendung von geologischen-und Technogenprozessen / V.S. Lesovik // 18. Ibausil. Internationale Konference uber Baustoffe. Weimar, 2012.

[3] Suleimanova L.A. Non-autoclaved aerated concrete at composite binding // Ibausil: 18. Internatinale Baustofftagung. Weimar, 2012. B.2. P. 2-0830–2-0835.

[4] Suleimanova L.A., Lesovik, V.S., Suleimanov A.G. Non-auoclave gas concretes on composite binders. Belgorod, 2010.

[5] Lesovik V.S., Geonics (geomimetics) as transdisciplinary research branch // Higher education in Russia. 2014. № 3. C. 77-83.

[6] Lesovik V.S Technogenic metosomatosis in construction materials science / Lesovik V.S // International collection of research papers «Building materials – 4C: composition, structure, condition, properties». Novosibirsk. 2015. p. 26–30.

[7] Lesovik V.S., Volodchenko A.A. To the problem of technogenic metosomatosis in construction materials science * // BSTU Bulletin. 2015. №4.

[8] Lesovik V.S Geonics (geomimetics) implementation examples in construction materials science. Belgorod: BSTU Publishers, 2014. 206 p.
[9] Suleimanova L.A.. Dynamics of expanding gas cavity // Bulletin of Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. 2013. № 4. p. 56-58.
[10] Suleymanova L.A., Kara K.A., Suleymanov K.A., Pyrvu A.V., Netsvet D.D., Lukuttsova N.P. The topology of the dispersed phase in gas concrete // Middle East Journal of Scientific Research. 2013. T. 18. № 10. C. 1492-1498.
[11] Suleimanova L.A. Aerated concrete of non-autoclave hardening on composite binders // author's abstract of the thesis of Doctor of technical sciences: 05.23.05 / Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov.Belgorod, 2013.
[12] Labuntsov D.A., Yagov V.V. Two-phase system mechanics. M.: MEI, 2000. 374 p.
[13] Kutateladze S.S., Nakoryakov V.E. Heat-and-mass exchange and waves in gas-liquid systems. Novosibirsk: Nauka, 1984. 302 p.

Author:

Doctor of Technical Sciences, professor L.A. Sulejmanowa
ludmilasuleimanova@yandex.ru
Belgorod Shukhov State Technological University
Russia, 308012, Belgorod, Kostyukov str., 46.

Doctor of Technical Sciences, professor W.S. Lessowik, naukavs@mail.ru
Belgorod Shukhov State Technological University
Russia, 308012, Belgorod, Kostyukov str., 46.

Cand. of Technical Sciences, K.A. Kara karina200386@yandex.ru
Belgorod Shukhov State Technological University
Russia, 308012, Belgorod, Kostyukov str., 46.

Cand. of Technical Sciences, G.A. Lessowik ruslan_lesovik@mail.ru
Belgorod Shukhov State Technological University
Russia, 308012, Belgorod, Kostyukov str., 46.

Wolodtschenko, A.A., Lessowik, W.S.

Hydraulisch erhärtende "Grüne" Verbundwerkstoffe auf Basis energiesparender Tone*

The problem of environmental protection, development of technologies for the creation of a new generation of materials, optimization of the system "man-material-habitat" is an important task of contemporary society. The solution to this problem is possible through the rational use of mineral resources, based on the creation of new technological schemes closed by making full use of co-products based on modern science and technology.

Increased mining production by the end of the twentieth century led to the fact that every year we spend about 300 billion tons of rocks and use all at the same time about 5-7%. An important area is the use of so-called man-made deposits - accumulated over the past years, mine waste production [1-3].

Increasing the pace of civil industrial transport and other sectors of construction led to the rapid development of construction materials production. Building materials industry is a major consumer of energy. For the production of usable energy is expended large amounts of hydrocarbons, the combustion of which is released into the atmosphere a lot of carbon dioxide and other harmful substances that have a negative impact on the biosphere. The share of the construction materials industry accounts for approximately one-third of global energy consumption and 36% of carbon dioxide (CO2). Based on the statistics, in 2012 the world's CO2 emissions amounted to 34 billion tons, 50 percent higher than the 1990 figure. According to figures announced at the World Economic Forum (IWR) in Muenster, if current trends of global volume of carbon dioxide emissions in 2020 will grow by 20% to more than 40 billion tons. For comparison: in 1990 the volume of global emissions of carbon dioxide barely reached 22.7 billion. tones. [4]

To deal with greenhouse gas emissions today, you must complete rethinking manufacturing processes follow the path of environmentally friendly production, which involves the use of modern "green" technologies to preserve the environment and create a comfortable environment for human habitation.

Unfortunately, many more new plants are being built so as to provide only qualitative characteristics of the main product. In order to reduce adverse impacts on the environment, as well as fuel savings should strive to reduce energy consumption through the use of new types of non-traditional raw materials. Modern development of mineral technology is inconceivable without complex processing, where all products are processed into a commodity, which excludes the notion of "core" and "fair" product. One of the main directions of complex use of rocks - is the use of it for building materials.

Modern data analysis to study the raw material base allows the building materials industry to justify theoretically and experimentally confirm the possibility of using non-conventional energy-saving clay rocks for the construction industry in order to obtain materials with predetermined properties [5-6].

The clay material has a complex chemical and mineral composition. In recent decades, the use of modern research techniques (electron microscopy, X-ray diffraction, infrared spectroscopy) were studied in detail the structure of clay minerals and their properties. It has been found that the elementary layers and the space between them in the system are Nano-sized clay and have a highly active surface. If

separate Nano crystals of each other physical or chemical mean, it turns universal modifier, the distance between the plates is about 1 nm (Fig. 1).

The nanoparticles of clay minerals, which are contained in large amounts in argillaceous rocks due to high physical and chemical activity, can be used as high-performance adsorbents, lubricants for drilling fluids, plasticizers, inorganic, and as a cheap and durable natural material for creating artificial barrier shields against propagation in natural soils of various contaminants.

a) b)

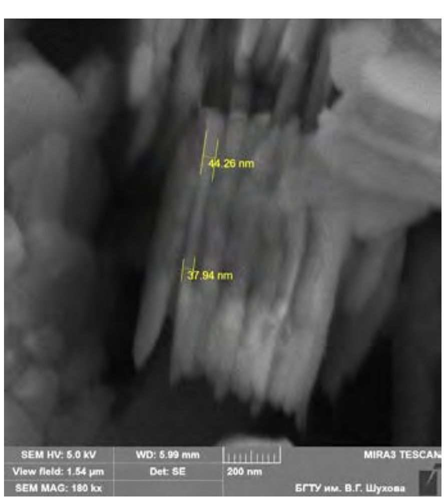


Fig. 1. The layers of Nano crystals of flat clay material, SEM: a - × 35000; b - × 180000;

Alternative for the construction industry argillaceous rocks are the products of one of the final phases of weathering of aluminum silicate rocks, hundreds of million tons of which fall within the area of mining in the extraction of ferruginous quartzite.

From the whole range of clay deposits industry uses only a fraction of which meets the applicable legal and technical documents. Due to the use of non-traditional clay rocks in the manufacture of a wide range of composite binders and wall materials can transition from traditional raw materials to the production of composites based on natural raw materials Nanodispersed that will accelerate the synthesis of tumors change their morphology, to optimize the microstructure of cementations compound and thus to improve the physical mechanical properties of products.

Species of this genetic type are widespread. However, a large proportion does not meet the applicable regulatory requirements to raw materials for the production of traditional building materials. At the same time the material composition and the presence of thermodynamically unstable compounds help reduce the energy intensity of produce effective building of a new generation of composites. Select a raw material can only be because of its genesis, structural and textural characteristics and mineral composition.

Energy intensity of the most common wall materials is significantly high. Most of the existing buildings built of wall materials, the indicators which, in terms of price / quality, low enough, the process is characterized by the high cost of their production, which affects the consumer.

The raw material for the production of wall materials can be used clay rocks unfinished stage of clay formation, which is common in many regions of the Russian Federation and foreign states. These raw materials containing natural Nano sized particles and accelerates the process of interaction with the rock-forming minerals binder component that allows to obtain silicate materials not only when autoclaved but without steaming under pressure.

To test the theoretical results were used three of the most common in the territory of the Kursk magnetic anomaly - aerolian-diluvial-eluvial rocks. Quaternary clay rocks differing in composition and properties. The number of plastic rocks varies from 6 (sandy loam) to 11.5 (loam and loam number 1 number 2).

Visually, samples are unconsolidated brown rocks. The bulk of the politic fraction is pelitomorphic micro laminal structure, unevenly colored organic matter and iron hydroxides. Grain size distribution loam (Table 1) is practically constant. Number of politic fraction ranges from 22-51 wt. %.

Table. 1. Size distribution of the sand-clay rocks

Type of rock	Fraction content, mass . %, Sieve size , mm					
	over 0,1	0,1–0,05	0,05–0,04	0,04–0,01	0,01–0,005	less than 0,005
Sandy loam	15,7	12,90	5,82	42,95	5,70	16,93
Clay loam № 1	0,55	20,72	18,58	21,15	7,49	31,51
Clay loam № 2	0,2	9,33	9,56	29,86	9,35	41,70

According to particle size distribution and plasticity can be described as sandy loam silt and loam number 1 and number 2 as a light dusty. Chemical composition (Table 2) shows that the rocks have a high silica content and are classified as acidic. The rocks contain a large amount of free silica.

Table 2. Chemical composition of sand and clay rocks

Type of rock	SiO_2 gen.	SiO_2 free.	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	p.p.p.	Total
Sandy loam	82,87	61,78	6,70	0,42	2,63	1,77	1,03	1,26	1,10	2,05	99,83
Loam № 1	73,0	38,05	10,4	0,72	3,60	2,32	1,32	1,86	1,29	3,95	98,46
Loam № 2	65,1	35,12	12,5	0,77	4,36	3,21	1,64	1,93	1,74	5,76	97,01

The test sand-clay rocks contain a large number of poorly rounded quartz fine particle whose surface is corroded to varying degrees, calcite, X-rays, a substance hydro micas less Ca2 + montmorillonite.

Multimineral composition sandy-argillaceous rocks and their thermodynamic instability determine the possibility of interaction with the lime to form cementations compounds under hydrothermal treatment without pressure and thus producing wall silicate materials with low energy consumption.

The binder used ground lime and lime-and-sand-clay binder (IPGV) obtained by co-grinding lime and rock. The ratio of lime: sandy loam in IPGV was 1: 2, specific surface area - 770 m^2/kg. The content of lime in the raw material mixture ranges from 4 to 14 wt. %. Samples were spun from a raw mix humidity of 10% at a compression pressure of 20 MPa, which is customary in the technology of traditional silica bricks.

Strength-based raw lime-sand (control) the mixture was 0.43 MPa. Use as a silica component of sand and clay rock increases the strength of the green body in 2,5-4,9 times (Figure 2).

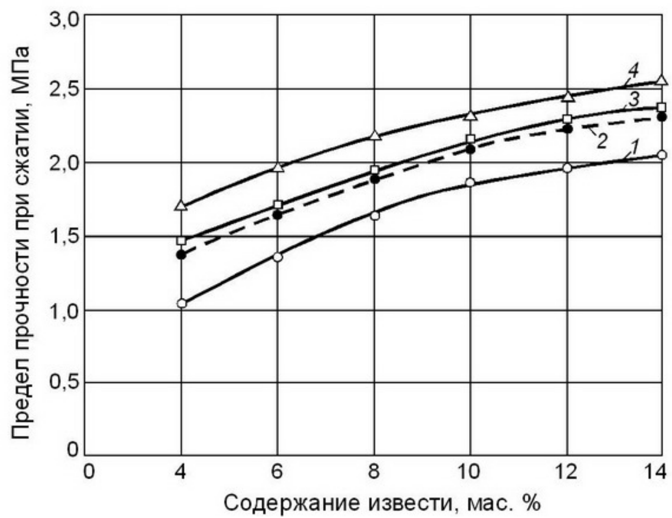


Fig. 2. Effect of lime on the strength of raw material:
Type of rock: 1, 2 - sandy loam; 3 - loam number 1; 4 - loam number 2;
astringent: 1, 3, 4 - lime; 2 – IPGV

Loam provide higher strength raw than sandy loam (see. Figure 2, curve 3 and 4). This is due to high content of politic fraction. Increased strength for loam number 1 and 2 in the lime content of 10 wt. It is respectively 5.1% and 5.5 times.

Commodity-based mixture of sand and clay rocks provide increased raw strength 4-11 times, which will be formed HF products with an average density of 1150-1300 kg / m^3.

The resulting samples were subjected to a hydrothermal treatment at a temperature of 90-95°C for 12 hours under the regime of 1.5 + 1.5 + 9 h (Fig. 3).

On the physical and mechanical properties of the resulting silicate materials is significantly affected by compression pressure at which the raw shaped. With an increase in compaction pressure 10 to 50 MPa, the strength of products (CaO content of 10 wt.%) Increases from 17 MPa to 32 MPa, but the greatest increase in strength (67 %) occurs with increasing compaction pressure 10 to 30 MPa.

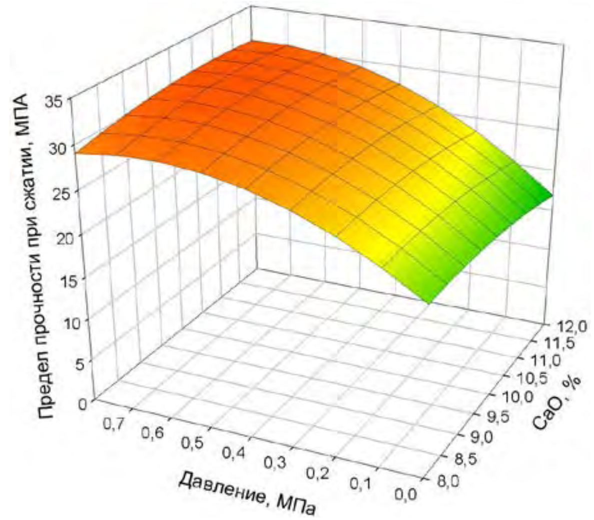


Fig. 3. Compressive strength depending on the pressure autoclave and lime content

Study of the microstructure was performed on samples molded at a compression pressure of 10, 20 and 50 MPa. With an increase in compaction pressure is observed increase the packing density of the material, which leads to an increase in strength (Fig. 4).

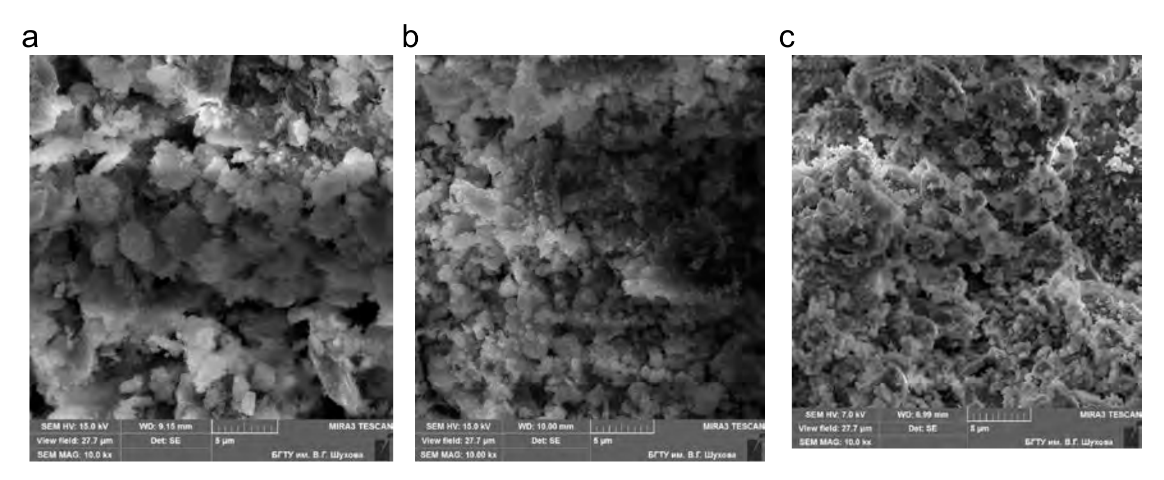


Fig. 4. The microstructure of the samples based on loam number 1 SEM: × 10000: pressing pressure, MPa: A - 10; B - 20; - 50

The examined raw materials due to contained therein metastable Nano scale clay minerals and clay material to X-rays is actively cooperating with the lime in the conditions of heat and humidity treatment at a temperature of 90-95 °C to form poorly crystallized low base calcium hydro silicates, water main carbon silicate calcium indicative composition $CaSiO_3 \cdot CaCO_3 \cdot Ca\ (OH\ )\ 2 \cdot nH_2O$ hydro garnets and that leads to a strong condensation-crystallization and crystal structure of the material provides a high physical and mechanical properties of silicate products.

Using the sand-clay rocks instead of a traditional quartz sand in the production of silicate materials improves the molding process the raw material mixture, increases the strength of raw 4-11 times reduces the marriage in the molding process. This allow high mold product of a new generation with an average density of 1100-1300 kg / m^3 and a compressive strength of 32 MPa.

Thus the solution of complex use of man-made materials, in particular non-traditional construction industry clay rocks, unfinished phase of mineralization, will solve the problem of shortage of high-quality raw materials for the production of traditional wide range of construction materials; significantly expand the resource base, reduce the energy intensity of production, reduce production costs and environmental damage.

**This article was prepared as part of the research project RFBR №14-41-08002 «Theoretical Foundations of design and creation of intellectual composite materials with desired properties»*

References:

[1] Lesovik, V. *Geonics (geomimetics). Examples of application in building materials science*. Belgorod,2014

[2] Lesovik, W. Zum Problem der Forchung des System Mensch-Stoff-Umwelt. In: *12. Ibaus. Internationale Baustofftagung*. City published: Weimar.,1994

[3] Lesovik, V. Reducing energy consumption of construction materials production of due to the use of energy of geological and technogenic processes. In: 18. Ibaus. Internationale Baustofftagung. City published: Weimar. 2012

[4] Climate: Global carbon dioxide emissions [Electronic resources] // Renewable Energy Industry [website] [2012]. – URL: http://www.renewable-energy-industry.com/press-releases/press-releases_detail.php?changeLang=ru_RU&newsid=4338 (Дата обращения: 13.11.2012 г.)
[5] Volodchenko A.N. Sand-Clay Raw Materials for Silicate Materials Production. /., Lesovik V.S. // Advances in Environmental Biology, 8(10) June 2014,Pages: 949–955. – ISSN-1995-0756. – EISSN-1998-1066
[6] Lesovik V.S . Reducing energy intensity of production of non autoclave wall materials / Lesovik V.S., Volodchenko A.A., Svinarev A.A., Kalashnikov N. V., Rjapuhin N.V. // World Applied Sciences Journal 31 (9): 1601-1606, 2014

Ansprechpartner:

Cand. of Technical Sciences, A.A. Wolodtschenko alex-0904@mail.ru
Belgorod Shukhov State Technological University
Russia, 308012, Belgorod, Kostyukov str., 46.

Doctor of Technical Sciences, professor W.S. Lessowik, naukavs@mail.ru
Belgorod Shukhov State Technological University
Russia, 308012, Belgorod, Kostyukov str., 46.

Sultanov, A.A.; Axmedov, S.I.; Yakubov, S.F.; Kahharov, Sh.Kh.

Foamed concrete on the base of alkaline and portland cements

In research laboratory №5 under Samarkand State Institute of Architecture and Civil-Engineering in the name of Mirzo Ulugbek researches on the development of highly-effective composite materials such as gas and foamed concrete were conducted based on alkaline cements, earlier developed within the laboratory. The Decree №1134 by President of the Republic of Uzbekistan on June 19th 2006 "About additional ways of stimulation to enhance production and improve the quality of wall materials" has been served as motivation for these works which offers certain directions to entrepreneurs of building industry of Uzbekistan about enhancing the production of wall goods for building and construction to the number of which aerated concrete and blocks are related.

Meanwhile, the civil engineering of Uzbekistan is being invaded on large scale by the new technologies. One of the so-called technologies, currently undergoing re-birth, is one of the type of alkaline concretes namely gas and foamed concrete. The usage of light concrete as well as foamed one is getting more and more omnipresent in Civil engineering.

The history of foamed concrete dates back to the early 30th of the last century and is connected with the flora in Uzbekistan: engineer-examiner Brushkov added to the cement mixture soap root – a plant, a foaming agent thriving in Central Asia. Consequently, the new building material – foamed concrete was born.

Lately specialists began actively mixing cement with chemical additives such as foam or gas-producing elements (aluminum powder, colophony solution and etc.) [1].

This material is being currently implemented on concrete blocks and panels for external and partition walls, and concrete slabs for the roofing and floor structure. Additionally, foamed concrete is utilized within combined panels of various sizes for commercial and industrial usage, monolithic walls, gardening décor and other sectors. The covering of floors with the layers of foamed concrete strengthens ceramic tiles, marble paving, cement tiles and etc.[2].

Generally, the 500 kg/m^3 firm foamed concrete is used to get warmth and sound-isolation within fewer loads on the structure. Minimum width of such coverage is 40 mm. Before using such material on the existing floor, the surface should be softening but not hard. Elastic floor coverage is implemented which must be covered by rugs, (parquets), vinyl tiles and etc. Far more appropriate firmness of concrete is 1100 kg/m^3 in relation with cement to sand of 2:1 [3].

One of the major differences between gas and foamed concrete and other building materials is relatively high heat insulating qualities: according to the heat insulating qualities, 30 cm foamed concrete equals to 75-90 cm of claydite concrete or 150-180 cm ceramic bricks [4].

On the basis of so-called developments building materials of foamed concrete have been produced in Uzbekistan: blocks, partitions, wall panels, which exceed brick and heavy concretes in 3-5 times by its heat insulating functions. However, despite its unique thermo-technical functions this building material is not immediately mixed.

Generally, engineers prefer using traditional building materials – brick, iron concrete, wood. Unfortunately, some people have been prejudiced against low constructive durability of foamed concrete.

Recently, many specialists have carried out research on heat loss of residential building. It has been proved that traditional building materials do not provide efficient heat insulating in living space. In order to achieve the consistency of heat-technical features surrounding the constructions they required to be relatively widened which causes an increase of waste in constructing. The solution is using foamed concrete invented 70 years ago [5]. Nowadays foamed concrete is undergoing thorough analysis and several experiments. During the experiment, two types of walls – brick and foamed concrete have been constructed. It has been found that brick wall must be five times wider than gas and foamed concrete so as to keep warmth in indoors.

In the production of gas and foamed concrete traditionally portland cement higher than 500 of type is accepted the cost of which makes gas and foamed concrete far more expensive.

Within the several years, as it has been mentioned above, researches on the development of alkaline-activated cements based on local raw materials are being carried out within Research Laboratory №5 of Regional Probationary Center under Samarkand State Institute of Architecture and Civil Engineering. These materials are referred to as one of the varieties of alkaline cements, developed in the 50th of last century by the professor V. D. Glukhovskiy and evolving at the institute by his name under the supervision of Professor P. V. Krivenko [6, 7].

The objective of this work is the development of foamed concretes with the vast mass of 400…800 kg/m^3 on the basis of alkaline and portland cements.

Alkaline cements consist of, elementally, aluminum silicate and alkaline components. During the experiment based on alkaline cement as a raw material electro phosphoric waste from Djambul Phosphor Combinatory (Kazakhstan) has been used containing mass %: SiO_2 -41.24, Al_2O_3 -2.72, Fe_2O_3 -0.45, CaO- 44.87, MgO-5.00, SO_3 -0.83 with modules of basis 1,13 and activeness 0.07.

During the research high-module industrial sodium liquid glass (GOST 13078-81) with silicate module 1, 2, 3 and firmness of 1250, 1300 kg/m^3, technical Soda ash (GOST

5100-85) with density of aqueous solution 1180 kg/m^3 have served as alkaline components . The foaming agent - Foamed Concrete-2010 produced in Russia has been utilized.

In the production of foamed concrete bank sand of Zarafshan river was used with the fineness module of M_k=2,1…2,3 and is relevant to standards GOST 8269-93.

For comparative experiments as an astringent portland cement of 400 type by the Joint Stock company ”Kizilkumcement” was used.

The main physical-mechanical properties investigated and developed about foamed concrete with the density of 600 kg/m^3 are presented on the table below.

The studies show that objecting to increase the durability of foamed concrete admixtures of basalt and wollastonite fiber can be introduced which enhances bending strength at 20…40%.

The Table. Physical – mechanical properties of foamed concrete

№	Name of indicators	Unit of measure	Index value
1	Ultimate strength of concrete under compression Class of concrete on durability under compression	MPa	2,0 B 1,5
2	Thermal conductivity	Wt/(mx^{0}C)	0,14
3	Shrinkage under desiccation	mm/m	2,5
4	Frost resistance under multifold freezing of water-saturated properties in air on minus temperature 18±2^{0}C during 4 hours and defrosting in air with the temperature of 18 ±2^{0}C and relative humidity of (95±2) % during 4 hours The loss: - durability under compression - masses Type on frost resistance	Cycles % %	25 14 4,5 F25
5	The sorption humidity of concrete under relative air moisture: - 75% -97%	%	10 14

Based on the results of research foamed concretes have been developed and studied which contain properties satisfying the standards for such materials [8, 9].

LITERATURES

[1] Kudrashov, I. T.; Kupranov, V. P. Aerated concrete. Manual for Higher Academic Institutions M.: Statebuildingpress,1959, p. 182.

[2] Vereshagin, O. N. History of the development of constructing from aerated and foamed concrete and varieties.// Engineering alternatives. – 2002. -№ 1.

[3] Pinker, A. V. Foamed concrete in modern Engineering.// Engineering alternatives. – 2002. -№3

[4] Gluxovskiy, V. D. Introduction of technologies of finishing, heat and moisture proof materials/ V. D. Gluxovskiy, G. F. Runova. – Kiew: High School, 1995.p 288.

[5] Goraynov, K. E. Technologies of heat insulating materials and products/ K. E. Goraynov, S.K. Goryanova. – M.:EngineeringPress, 1982 –p 376.

[6] Slag-alkaline concretes on fine-grained filling aggregates V. D. Gluxovskiy – Kiew: High school, 1982.

[7] Krivenko, P. V. Special slag-alkaline cements – Kiew: Budivelnik, 1992.

[8] Tulaganov, A. A.; Kamilov, X. X.; Vakhidov, M. M.; Sultanov, A. A. Modern building materials, products and technologies Manual. – Samarkand: Zarafshon, 2015. –p. 140.

[9] Uzbekistan StateStandard 680-96 “Aerated concretes”.

Authors

Candidate of Science (Technical), docent Amindjan Axadovich Sultanov

Candidate of Science (Technical), docent Sultan Ilyasovich Axmedov

Master degree students Sindor Firdavsovich Yakubov

Master degree students Sherzod Khasanovich Kahharov

Samarkand State Architectural and Civil-Engineering Institute named after Mirzo Ulugbek

Uzbekistan 140100 Samarkand

E-mail: sultanovaminaka@mail.ru

Krasinikova, N.M.; Khozin, V.G.; Eruslanova, E.V.

Possibilities of the foam concrete perfection received from dry mixes

Abstract

The new way of preparation of non-autoclaved foam concrete from the dry mix is described. It includes initial complex mechanical activation of mixture consisting of Portland cement, liquid concentrate of foam-producing agent and water-reducing agent with the consequential water gauging of the dry mix and mixing operation in a speed mixer. It is shown that the developed technology opens great opportunities of dry mixes modifying. It is possible to apply more effectively finely dispersed, including fibrous modifiers.

An important place in the structure of the wall and the insulation materials of the Russian Federation is occupied by two main types of cellular concrete: aerated autoclaved concrete and non-autoclaved foam concrete (non-autoclaved aerated concrete technology was also developed). These materials are generally interchangeable, they are produced in accordance with the general normative basis, and especially with GOST 25485-89 “Cellulary concretes. Specifications”

It should be noted that the products made of cellular concrete is best adapted to the difficult climatic and economic conditions of Russia, in addition in according with lifestyle and environmental safety of houses from cellular concrete in second place after the houses from wood, far surpassing them in working life.

They have several important advantages: low average density (γ=100-1200 kg/m^3), low caloric conductibility (λ= 0.08-0.38 W/m * C°), reduced water absorption (W=8 - 22%), fire resistance. Environmental assessment of their production is positive.

Currently the largest concentration of production of all cellular concretes accrues to the European part of Russia. There are 35% of all cellular concrete producers in the Central Federal District, 17% in the North-Western Federal District, 15% in the Volga Federal District, 9% in the South Federal District. Despite the large number of manufacturers, competition, per se, between them is not observed.

It should be noted that autoclave aerated concrete is dominated at construction sites in Russia, even though its production is much harder, more metal and energy-consuming than that of other cellular material - non-autoclaved foam concrete.

In such a case only the large factories of aerated concrete (or gas silicate) with an annual capacity of 100 to 400 thousand cubic meters can ensure the profitability of production of these materials, reduction of unit costs per 1 m^3 of products and, thereby, production cost.

The reason for the dominance is that the foam concrete has significant drawbacks, namely, its strength is at two - three grades off that of autoclaved aerated concrete (for example, compressive strength of aerated concrete D400 is $R_{compr.=}$2.2 MPa, and compressive strength of non-autoclaved foam concrete of the same density is $R_{compr.}$=1.1 MPa), and moisture shrinkage in 2-4 times higher [1]. It should be noted that the high shrinkage caused by other "genetic" disadvantage of non-autoclaved foam concrete – high initial moisture content because of the large water content of foam concrete mix: water solid ratio W/S>0.7. This causes cracking in constructions. Both the drawbacks reduce the competitiveness of the non-autoclaved foam concrete and hold down the rate of its production and use in construction in Russia.

However, this material has several advantages over autoclaved aerated concrete. The analysis of dozens uncovered after more than 60 years foam concretes depositing showed an increase in strength relative to 28-daily more than double [2]. The porous structure of the foam concrete is fully formed in a very short period of time equal to the mixing time, and has closed cells. Due to the low water absorption, foam concrete has a higher heat-shielding properties and frost resistance than aerated concrete. Due to these properties, foam concrete can be used in areas of high humidity and at the junction of the "cold – warmth", that is where the application of aerated concrete is unacceptable. The main indicator of cellular concrete is average density can easily be adjusted directly in the process. This is very important in the manufacture of cellular concrete at small enterprises or on a construction site.

We believe that further research and practical works in the manufacture of foam concrete must be directed at finding ways to reduce the cost of the production cycle. It is possible to solve this problem using new technologies, in particular using the technology of dry mixes, improving it in according with the requirements and quality of foam concretes.

A key goal of our research was the development of "foam-concrete" dry mixes technology and the study of complex of their properties.

A well-known advantage of manufacturing and application of dry mixes is the high accuracy of dosing, the degree of homogenization of the components and, hence, the stability of the technological and operational and technical properties of building materials. However, all the original components of the mixture in this case should be dry, but for the production of foam concrete in the Russian Federation, mainly used concentrated aqueous solutions of frothing agents (FA).

Making frothing agent dry is possible, in our opinion, by two ways, based on the binding of water [3]:

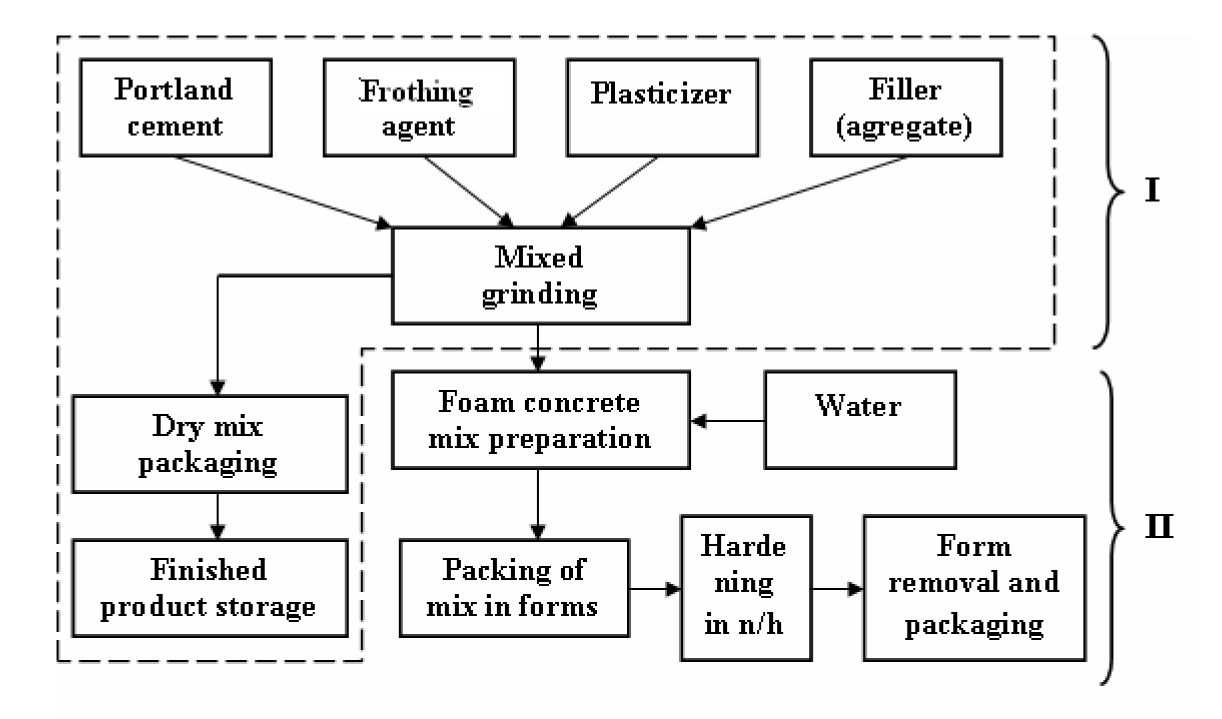
1. physical - chemical (sorption) – by mixing with powdered or granular porous drying agent, preferably potentially useful functional component in the foam concrete, such as chalk, zeolite containing rock, and others;

2. chemical (hydration) - by mixing of FA with mineral substances, which are capable to enter into a reaction of hydration with, for example, Portland cement, calcium oxide, semi-aquatic gypsum, and other.

It was detected that all variants of the dry frothing agents on mineral supporter provide obtained foam concrete strength by 20-30% superior to foam concrete, produced by classic technology using liquid frothing agent. Preference should be given to hydration method, where as the reagent was used Portland cement.

This opened up the possibility of further perfection the new foam concrete technology from dry mixes to improve the technological and performance properties of foam concrete mix and foam concrete. As noted above, the practical purpose of our study is to increase strength and working life of non-autoclaved foam concrete. So first of all, the most effective ways to increase the strength of the cement compositions - reducing W/C and mechanical activation binder were tested. Reduction of W/C using plasticizer draws in turn the fact that plasticizer can play a role of intensifier of cement grinding. And because we are talking about the one-stage foam concrete technology, the mechanical activation using super plasticizer in the manufacture of dry mix for foam concrete (DMFC) is “consonant” with the technology of production of low water cement (LWC).

On this basis, we have developed a general utility engineering flow scheme of one-stage dry mix production, which consists in simultaneous mixing with grinding of all components, including liquid frothing agent in the energy-intensive mills, the best of which as it turned out is vibration mill [4]. Production of dry foam concrete mixes can be autonomous (marketable output - dry mix), or combined with the production of foam concrete products (blocks, slabs - marketable output) (Fig. 1).



I – Dry mixes production scheme
II – Scheme of concrete production from dry mixes.
Fig. 1. Flow scheme of one-stage dry mix production

To optimize the technology of non-autoclaved foam concrete from the dry mechanoactivated mix were studied:

- The impact of frothing agents on the setting time of cement paste (the method of assessment in accordance with GOST 310.1-310.2).

On this basis, synthetic frothing agent PB-2000 (RF) and protein frothing agent “Adiment” (Germany) with the lowest setting time of cement paste and the maximum water reducing effect were selected. Further application of these frothing agents will reduce the inhibitory effect of frothing agents on the structure of cement stone due to the blocking of the active centers of cement grains by surfactant molecules;

- Influence of chemical additives on the properties of foam of different nature. A direct relationship between the magnitude of the surface tension of an aqueous solution of frothing agent, and the multiplicity of prepared foam were revealed. The multiplicity of foam from 1.25% PB-2000 with σ = 28 mN/m is equal to 8.5 and from the solution Adiment (σ=46,8 mN/m) - 3.5. It was revealed that the surface tension of aqueous extract of cement (σ=78 mN/m) is much higher than surface tension of “pure” water (σ=72 mN/m), and therefore the multiplicity of foam from it respectively, below in the terms of the introduction of various surfactants.

- Grindability of Portland cement with a water reducing agent in three types of laboratory mills, which differ from each other by grinding way: *the ball mill* with the abrasive and impact-crushing grinding, *the vibratory ball mill* with the abrasive and

impact-vibratory grinding, and *the bowl mill* with the abrasive and splitter-compression grinding. The criterion for grindability was grinding degree of Portland cement with water reducing agent and providing a high specific surface area, which determines the activity of Portland cement during hardening.

It was revealed that the grindability increases in series - ball, vibratory ball, vibrating bowl, respectively. And specific energy consumption, the coefficient of grindability and milling time increased in the series: vibrating bowl, vibratory ball, and ball.

The effect of surfactants on the process of Portland cement grinding was researched. It is shown, that the dependence of the grindability on the concentration of frothing agent PB -2000 has an extreme character, with a maximum in the range 0.5% - 1.0%. Domestic frothing agent PB -2000 is the best Portland cement grinding intensifiers than the Russian super plasticizer S-3. The combined effects of these two surfactants on the grindability have additive character.

- The influence of surfactants on the hydration products of cement, depending on the specific surface of binder. It is shown that mechanical activation of Portland cement in the presence of surfactant allows compensating their slowing action.

Based on these data the dry mix compositions for non-autoclaved foam concrete were developed.

The properties of non-autoclaved foam concrete produced from the activated dry mix in comparison with the foam concrete and aerated concrete of known Russian producers are listed in Table 1.

Table 1 shows that the foam concrete from the dry mix exceeds regulatory requirements for foam concrete and indicators of the leading manufacturer of foam in Russia - SOVBI on the basic parameters: strength, frost resistance, cracking resistance (in shrinkage). In addition it approaches the autoclaved aerated concrete, and exceeds it significantly by frost resistance.

Table 1
Properties of cellular concretes

Producer	Foam concrete properties					
	D, kg/m^3	R $_{compr}$, MPa	λ, W/mK	F, cycle	ε, mm/m	μ, mg/(mhPa)
Foam concrete from dry mix (KSUAE)	400	**1.5 -1,7**	**0,09**	**35**	**2,5**	**0,24**
	600	**2,8 – 3,0**	**0,12**	**35**	**1,7**	**0,18**
Foam concrete (one-stage technology) “SOVBI”	400	0,5-1,1	0,085	Not rated	Not rated	0,22
Requirements of GOST for foam concrete	400	0.7 – 1.1	0,1	Not rated	Not rated	0,23
Requirements of GOST for aerated concrete	400	1.5 – 2.1	0,1	Not rated	Not rated	0,23
Aerated concrete “KZSSM” (Kazan city)	400	2,32	0.095	25	1,0	0,23
Aerated concrete of LLC “KamgesZYAB” (Naberezhnye Chelny city)	400	2,24	0.095	25	1,0	0,23
	600	3,02	0,14	25	0,5	0,17
Aerated concrete “VZSM BIKTON” (Volgsk city)	400	1,8-2,4	0,095	25	0,5	0,23

It should be noted that the developed dry mixes have significant advantages in the production of foam concrete: the feature of developed dry mix is the ability of the manufacturing from each base composition three density grades of foam concrete by changing the water-solid ratio and dry mix has high storageability, because surfactant in the mechanical activation process prevents the formation of agglomerates and the hydration of cement.

In Russia starts production of foam concrete using nanomodifiers, the main advantage of which is in substantial improving the physical performance of concrete.

The developed technology opens great opportunities of dry mixes modifying. It is possible to apply more effectively finely dispersed, including fibrous modifiers. These modifiers should be incorporated in the dry mix during grinding, which will provide their good homogenization and activation.

As such, we tested the chrysotile asbestos, taurit, basalt fiber, which were incorporated in DMFC 400 1 in the amount of 0.2% of the cement during grinding. It was found that the taurit, chrysotile and basalt fibers increase the strength of foam concrete at 28 days by 11%, 18%, 15%, respectively, which confirms the great potential of new technology of foam concrete.

Thus, the developed technology and implementation are simple, low energy- and metal-intensive. Composition of dry mix includes all known components, including liquid frothing agents, transiting in the dry mix process in the dry state (RF patent № 2342347, Effective date for property rights 18.01.2007).

Overall production of composition of dry mix can provide stable high performance parameters of foam concrete and become an independent sector of industrial production of composition of dry mix in Russia.

REFERENCES

[1] GOST 25485-89 “Cellulary concretes. Specifications”
[2] Chumakin, E.R. Energy-saving porous concrete of XXI century //Technology of concrete, 2007, №5 – P.26.
[3] Khozin, V.G.; Krasinikova, N.M.; Magdeev, U.Kh. Dry mix for foam concrete /Construction materials, equipment, technology XXI century, 2008, № 2 – P.32-33.
[4] Krasinikova, N.M.; Khozin, V.G. A new method of preparing foam concrete/ News of KSUAE, 2009, №1 – P.273-276.

Authors

Candidate of Technical Sciences, Assistent Professor Krasinikova Natalia M.
Doctor of Engineering Science, Professor Khozin Vadim G.
Post-graduate student Eruslanova Elvira V.

Kazan State University of Architecture and Engineering
420043 Republic of Tatarstan, Kazan, Zelenaya str., 1

E-mail: knm0104@mail.ru

[1] Borovskikh I.V., [2] Morozova N.N.

The use of thin basalt fiber in the production of autoclaved aerated concrete.

The article presents the data about the introduction of thin basalt fiber in the production of autoclaved aerated concrete. Fiber-autoclaved aerated concrete of density D400 with strength characteristics corresponding to the density of autoclaved aerated concrete D500 was produced in industrial scale volumes. The maximum increase in the strength of 163 % relative to the control composition was obtained in 0.6% of the fiber content. Any technological difficulties in the preparation of fiber-autoclaved aerated concrete mixture, forming it into different arrays, cutting and autoclaving compared to control production and composition in the process of testing is not fixed.

Keywords: basalt fiber, autoclaved aerated concrete, strength, introduction.

In recent years, Russia, using the experience of Western Europe and Belarus, increases production of cellular concrete, through the construction of enterprises for the production of autoclaved aerated concrete and silicate [1]. They are mainly focused on the issue of building blocks bulk density of 500-600 kg/m3, intended mainly for house construction. This is consistent with the current trends of "crowding out" these products other wall materials, in particular of silicate bricks and small blocks of sand and lightweight concrete. Suffice it to say that the volume of production of gas-silicate blocks in 10 years increased by 6 times, and silicate bricks decreased by 2-3% [2].

However, concrete is not an ideal material (like all others) and has the drawbacks inherent in other cement and silicate concretes, and, moreover,increased by cellular structure. The point at issue is about low fracture toughness, due to the low strength of cement stone tension, including in bending [3]. One common way of amplification is a reinforcement of components and structures. For small sized products, the most effective way is a reinforcing short grains (fiber): steel, carbon, basalt, glass (alkali-resistant E-glass), polymer and asbestos [4].

In this regard, we believe that the dispersed reinforcement aerated concrete combines high specific compressive strength and bending strength (crack resistance)

while maintaining the inherent cellular concrete high heat and sound insulating properties will allow to solve this problem.

The work in this direction is carried out [3, 5-7], but the results are still far from the technological and economic excellence. Worthwhile and economic compositions of cellular fiber-autoclaved aerated concrete used for receiving building blocks of autoclaved hardening from them to fully meet the potential of the dispersed reinforcement and able to provide the massive use of these materials and products in construction are not received yet. The successful solution of this problem requires further deepening of the knowledge about the complex processes of the formation of the cellular structure and properties of fiber-reinforced concrete, the ability to use this knowledge to optimize formulations and process parameters in modern enterprises.

To assess the effectiveness of thin basalt fiber in the production of autoclaved aerated concrete was conducted pilot plant test for the production of concrete products in the production base of "VCMP" (Volzhsk Construction Materials Plant) Volzhsk. A pilot batch of aerated concrete project density D400 with the use of basalt fiber with a length of 3.2 mm, the diameter of elementary fibre 17 microns of LLC "Kamenny Vek (Dubna, Russia), at dosages ranging from 0.3% to 0.6% with an increment of 0.1% by weight of solids was manufactured.

Preparation of the mixture of the factory aerated composition D400 was carried out in the mixer on the production line in the following mode:

- loaded into the mixer simultaneously with a sand slurry;
- stirred this mixture;
- next, Portland cement, lime and aluminum paste was introduced into the mixer;
- total time of stirring the mixture was 5 min.

After pouring the mixture of aerated concrete, its spread was evaluated according to Suttard, time and temperature of following swelling was measured at the shock table. Basalt fiber content in compositions and processing properties of the finished mixture are shown in Table 1.

Table 1 - The composition and properties of aerated concrete mixture

Composition No.	Basalt Fiber, %	Mixture temperature during mixture, ^0C	Water-solid ratio	Swelling by Suttard, cm	Lifting time array, min-sec.	Temperature of the array after swelling, ^0C
1	0	37,5	0,425	16,5	5-30	50
2	0,3			16,5	6-00	49
3	0,4			17,0	6-30	49
4	0,5			17,0	6-30	50
5	0,6			16,5	7-30	49

As seen from Table 1, the introduction of small amounts of basalt fibers in the range from 0.3 to 0.6% instead of part of ground quartz sand does not affect the processing characteristics of aerated concrete mixture. In the ongoing study water-solid ratio remained unchanged, what practically does not affect the blurring of the obtained concrete mixture. At dosages of 0.4 and 0.5% some thinning was observed, which may be explain by the smaller specific surface area of basalt fiber in relation to ground quartz sand, instead of which it was introduced. With increasing amount of added fiber to 0.6% the viscosity of the mixture increases consistently, what accordingly affects both the blurring according Suttard and the rise time of the array after its formation (increased by 120 sec. compared with the control composition).

After forming arrays were sent to the ripening chamber. After 3 hours, they were mounted on cutting. When cutting aerated concrete arrays with fiber reinforcement cutting open string did not occur, which certainly indicates a uniform distribution of basalt fibers throughout the volume of the molded array without education of "overreinforced" sites.

Once obtained from the autoclaved aerated concrete blocks with fiber reinforcement or without samples were cut - cubes the size of 10x10x10 cm (6 samples of each composition), - samples prism 10h10h40 cm (5 samples of each composition).

The results of physical and mechanical tests and compressive tensile bending are shown in Table 2.

Table 2 - Physical and mechanical properties of autoclaved aerated concrete

Composition No.	Basalt Fiber, %	Humidity %	Density kg / m3	Compressive strength, MPa	Tensile strength in bending MPa
1	0	7,4	438	1,26	0,36
2	0,3	10,2	436	1,40	0,516
3	0,4	7,0	447	1,57	0,537
4	0,5	10,2	452	**1,84**	0,546
5	0,6	9,6	457	1,53	**0,585**

Table 2 shows that the introduction of thin basalt fiber in the structure of autoclaved aerated concrete has a positive impact on the increase of the compressive strength and flexural. The dependences are of an extreme nature. The best performance of the compressive strength is achieved with the introduction of 0.5% fiber. Durability with respect to the reference composition without fibers increased by 58%. However, the results of tensile strength in bending are worthy of special attention. Here, the maximum increase is 163% relative to the control composition and achieved at 0.6% of the introduction of the fiber

From a consumer point of view it should also be noted the factor of the appearance of products. With the addition of fiber - the geometry of the ribs and the side of the unit meets the requirements of the technical documentation.

No technical difficulties in preparing autoclaved aerated concrete mixture, forming arrays of it, cutting it and relaying compared to a control composition in the production process of testing were identified.

Thus, the technical feasibility of modifications of autoclaved aerated concrete short basalt fiber is justified. In industrial-scale volumes fiber aerated concrete of autoclaved density D400 with strength parameters corresponding to autoclaved aerated concrete density D500, which allows to transfer the material obtained from the category of thermal insulation in heat-insulating construction is received. The only possible obstacle for the widespread adoption of the results obtained in the manufacturing process of autoclaved concrete may be the need to install and automate additional element node batching and loading of basalt fiber into the mixer in the preparation of concrete mixture.

References.

1. Semenov A.A. Status of the Russian market of silicate wall materials // Building materials. 2013. No.12. pp. 9-11.
2. Lapovskaya S. D., Sakharov G.P. On the question of stabilization of quality of autoclaved aerated concrete // Technology of concrete, No.11-12, 2010.- pp 26-27.
3. Sazhnev. N.P., Sazhnev N.N., Sazhneva N.N., Golubev N.M. Production of cellular concrete products: Theory and Practice. Minsk: Strinko, 2010. 464p.
4. Antipina S.A. Compositions and technology of heat-resistant materials based on compositions of wollastonite with lime-silica binder // Author's abstract on scientific. PhD degree. of Tehnical Sciences, Tomsk, 2005. – 22p.

5. Tugarina A.O. Fiber aerated breeze concrete with products of plant polymers // Abstract for scientific. PhD degree. of Tehnical Sciences, St. Petersburg, 2009. - 21 p.
6. Belov I.A., Bogdanova N.P., Senatova K.S. Analysis of requirements to properties of cellular concrete blocks. // Proceedings of the 6th International Scientific and Practical Conference "The experience of the production and use of aerated autoclaved concrete", Minsk, 26-28 May 2010. pp. 59-62.
7. Golosov A.K., Morozova N.N., Kuznetsova G.V. Influence of the type of cement in the composition of the mixed binder on strength characteristics of aerated autoclaved hardening // Theory and practice of increasing the efficiency of building materials: materials of the VII International Conference of Young Scientists / under the general editorship of Korovkina M.O. - Penza: PSUAE, 2013 pp.44-47.

Credits

1. Igor' Borovskikh ,
Kazan State University of Architecture and Engineering ТСМИК, к.т.н. доцент
г. Казань, ул. Зеленая, д.1, каф. ТСМИК
Тел/факс: (843) 510-47-34, e-mail: borigor83@gmail.com

2. Морозова Нина Николаевна
Казанский государственный архитектурно-строительный университет, кафедра ТСМИК, доцент., к.т.н, доцент.
г. Казань, ул. Зеленая, д.1, каф. ТСМИК
Тел/факс: (843) 510-47-34, e-mail: ninamor@mail.ru

Glas, D. J., Yu, Q.L., Spiesz, P., Brouwers, H.J.H.

Structural lightweight aggregates concrete

Abstract

This paper addresses the development of a structural lightweight aggregates concrete (SLWAC), aiming at a good balance between a low specific density and thermal conductivity, and high mechanical properties. The mix design is performed by applying the modified Andreasen and Andersen model to secure a densely packed matrix, composed of a binder and lightweight aggregates. The water absorption of the applied lightweight aggregates, expanded clay, is studied and an effective water dosage is determined from the obtained results. The fresh behaviour test of the designed concrete shows an acceptable workability, under a water-cement dosage of 0.35. The developed SLWAC shows excellent thermal properties, with a low thermal conductivity of about 0.20 W/(m·K); and moderate mechanical properties, with a 28-day compressive strength of about 34 MPa (class of LC30-33 according to EN 206-1), with an apparent density of about 1250 kg/m3. The significantly low thermal conductivity of the developed concrete under this strength class can find a wide application potential, both for structural and thermal insulating purposes.

1. Introduction

Concrete is the most used man-made building material. This is mainly because of its properties such as: versatility, common availability, durability and economic efficiency. On the other hand, there are some aspects that still limit the concrete application. For example, its high density and high thermal conductivity. That motives this research to develop a lightweight concrete with a good balance between thermal and mechanical properties but with the focus on good mechanical properties.

The previous study resulted, inter alia, in a ultra-lightweight concrete with a density of 650 kg/m3, a thermal conductivity of 0.12 W/(m·K) and a compressive strength of 12 MPa [1]. In this lightweight concrete, expanded glass as lightweight aggregates (LWA) are used. The LWA appears to be the weakest component of the lightweight aggregate concrete. The crushing strength of expanded glass is relatively low so for any further improvement of the mechanical properties, another LWA type is needed. In this case the research goal is to develop a LWAC composite by using a mechanically stronger and economically more attractive LWA, aiming at the properties mentioned in Table 1.1.

Table 1.1

Properties comparison between normal weight concrete (NWC) and the goal SLWAC of this research

Properties	Normal weight concrete	Target LWAC
Dry density (kg/m³)	2400 [2]	< 1200
Thermal conductivity (W/m·K)	1.7 [3]	< 0.4
Compressive strength (MPa)	20 – 60 [2]	> 30

This article shows a short summary of the research project and will consist of the methods, results, discussion and conclusion of the design process and the hardened state properties of a structural lightweight aggregate concrete (SLWAC).

2. Method

2.1. SLWA concrete design

Two widely used LWAs are expanded glass and expanded clay. The major differences between these two are that expanded clay is mechanically stronger but at the same time has a higher thermal conductivity. Besides the density and the crushing resistance, the particle size distribution (PSD) is an important factor. The knowledge of the PSD of each material allows a more accurate and optimal design of concrete. Table 2.1 shows the properties of the used aggregates.

Table 2.1
Properties of LWA

Type	Material	Particle size (mm)	Loose bulk density (kg/m3)	Particle density (kg/m3)	Crushing resistance (MPa)
Fraction 0.25-1	Expanded glass	0.25-1	530 ± 53	1000 ± 100	5.8 (-+ 10%)
Fraction 1/4	Expanded clay	1-4	450 ± 65	850 ± 125	> 3.0
Fraction 4.5	Expanded clay	2-10	450 ± 25	840 ± 50	> 3.0
Fraction 6.5	Expanded clay	2-10	650 ± 25	1190 ± 50	> 8.0

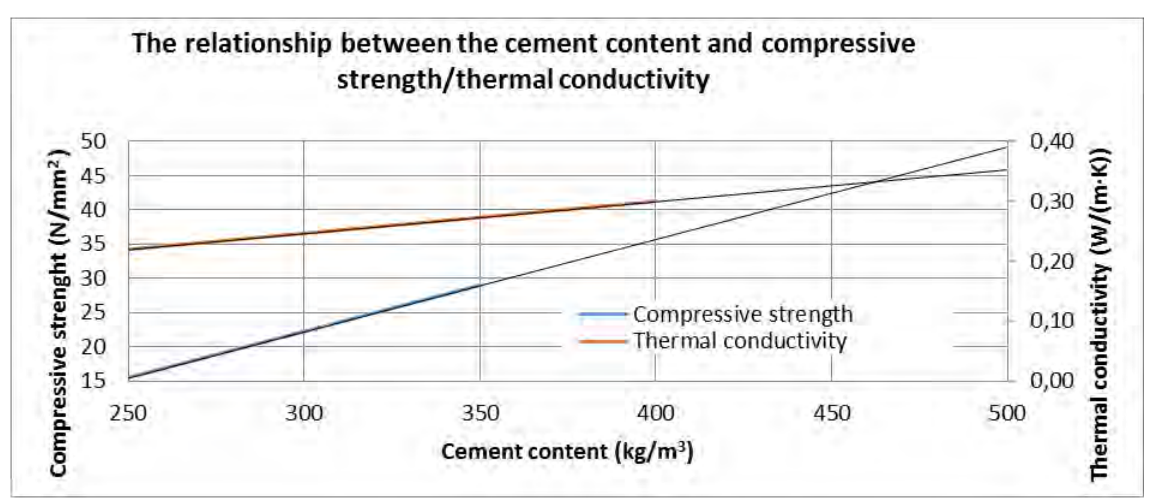
The modified Andreasen and Andersen model is used for an optimized packing of the solid particles. The performance of concrete is strongly linked to the porosity, i.e the void fraction. A minimum porosity gives a maximum strength and can be achieved by an optimal particle size distribution (PSD).
The modified Andreasen and Andersen model for the mixture PSD reads as follows:

$$P(D) = \frac{D^q - D_{min}^q}{D_{max}^q - D_{min}^q} \quad (1)$$

In this modified Andreasen and Andersen model the P(D) is the fraction of the total solids being smaller than size D, D is the particle size (μm) and q is the distribution modulus.
To reach an optimal packing the modified Andreasen and Andersen model acts as a target function. The mix grading close to this target curve is achieved with an algorithm

based on the Least Squares Method (LSM). This algorithm minimizes of the deviation between the target curve and the composed mix curve [4].

Alduaij used expanded clay as LWA and reported a compressive strength of 15.5 to 29.0 MPa when increasing the cement content 250 to 350 kg/m^3 [5]. On the other hand, Unal et al, discovered a linear relationship between the cement content and thermal conductivity of the LWAC. The thermal conductivity increased from 0.22 to 0.3 W/(m•K) as the cement content increased from 250 to 400 kg/m^3 [6].
Because the cement content is affected by the distribution modulus q, it is important to choose this value carefully.



Graph 2.1: The linear relationship between the cement content and the compressive strength/ thermal conductivity

Graph 2.1 gives an indication of the influence of the cement content on the compressive strength and thermal conductivity. The aim of this study is a SLWAC with a thermal conductivity lower than 0.4 W/(m•K), and a compressive strength better than 30 MPa. This means a cement content between 375 and 500 kg/m3 to obtain this mechanical and thermal objective.

An important feature of LWA is the high water absorption rate. The estimation of water absorption by aggregates is still one of the major challenges related to the production of lightweight aggregate concrete. However, the water absorption by LWA also encourages internal curing and the improvement of the paste aggregate interface transition zone, which is beneficial to the mechanical properties of the LWAC [7]. One of the ways to prevent the composite from losing the workability because of the high water absorption rate of the LWA is to pre-soak the aggregates before the concrete mixing process.

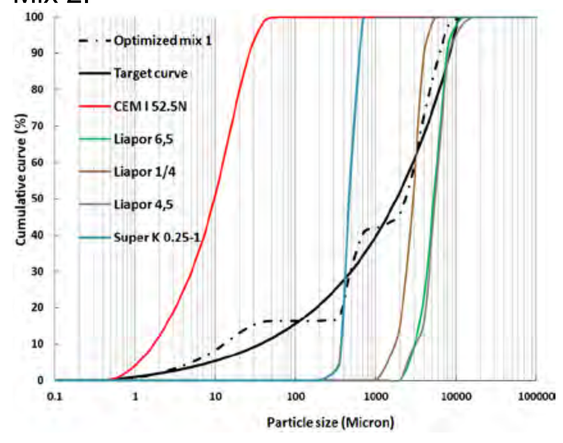
To measure and compare the workability of different mixtures two methods are used in this study: the flow table test and the slump test, according to the NEN-EN 13279-5 [14] and NEN-EN 12350-2 [15].

3. Results and discussion

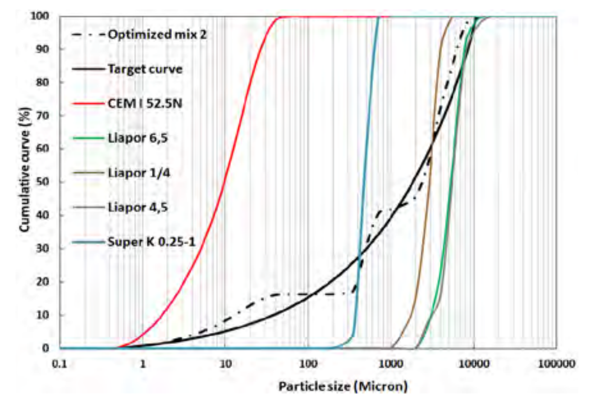
After testing 8 different mixes (pre-test stage) for workability tests, two mixtures were selected for larger batches analyses. In general the main problem of failing the workability tests was the segregation, bleeding or very dry mixtures. The amount of

powders or coarse material, water and superplasticizer (SP) played a big role in this segregation and bleeding process. The mix proportioning of LWAC is generally less accurate than that of NWC. The amount of water or/and paste penetration into the LWA can influence the accuracy of the mix design.

Graph 3.1 and Graph 3.2 show the particle size distributions of the optimized Mix 1 and Mix 2.



Graph 3.1: Particle size distribution of the optimized Mix 1 with a q-modulus = 0.37



Graph 3.2: Particle size distribution of the optimized Mix 2 with a q-modulus = 0.36

Table 3.1
Mix proportions of all the tested mixtures

	Mix 1 (kg/m³)	Mix 2 (kg/m³)
Q-modules (Modified A&A)	0.37	0.36
CEM I 52.5N	425.00	425.00
LWA Fraction 0.25-1	204.22	200.12
LWA Fraction 6.5	0.00	313.77
LWA Fraction 1/4	174.53	181.73
LWA Fraction 4.5	205.12	0.00
Intended W/C	0.40	0.35
Superplasticizer (% of cem mass)	0.00	0.77
Water content	170.00	148.75
Total mass	1178.87	1269.37

Table 3.2
Hardened state properties

	Mix 1	Mix 2
Dry mass (kg/m^3)	1074.50	1256.77
Thermal conductivity (W/m·K)	0.291	0.201
Compressive strength (MPa)	23.29	34.24

The compressive strength of the mixtures develops quickly. The 24 hour strength of Mix 1 reached already 88% of its strength at 28 days: 23.3 MPa. Mix 2 had also a fast strength development. After 24 hours it already reached 90% of its strength at 28 days, 34.3 MPa. The main reason for the fact that Mix 2 is stronger than Mix 1 is the different aggregate type. The coarse aggregate are mostly the weakest parts of a mixture. The crushing strength of Fraction 6.5 is almost three times as high as Fraction 4.5.

The rapid strength development for certain applications could be advantageous, in comparison with other concrete types. Demolding and load bearing can take place within 24 hours. This could have a big positive influence on the construction technology and the construction speed. A reason for this could be the crushing strength of the expanded clay aggregates. These will stay the weakest part of the mixture, even when the cement hydration continues. Nevertheless, further attention and study is needed to determine the heat development and monitor the concrete's temperature at the early age, to avoid thermal cracking.

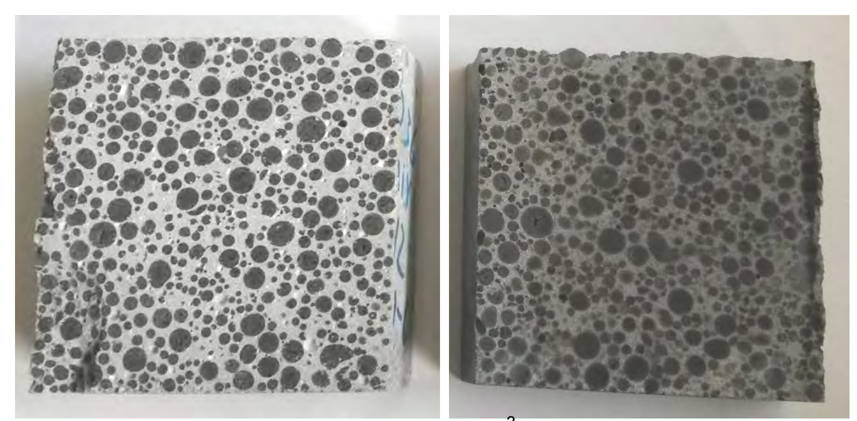
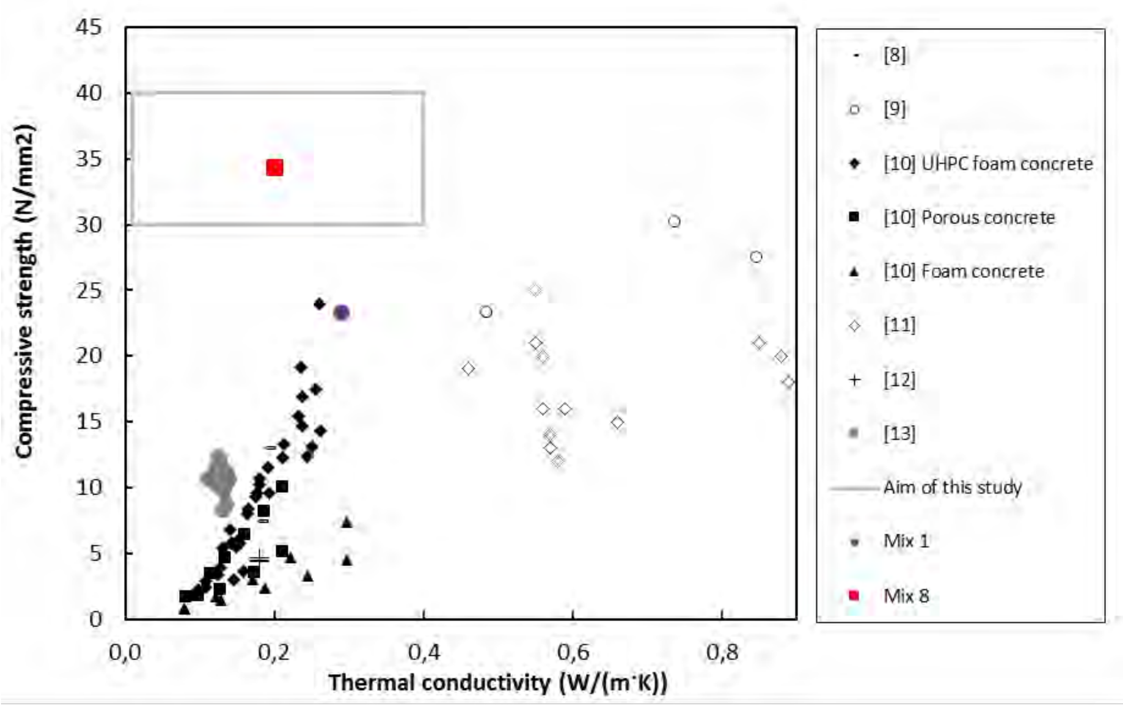


Image 3.1: Picture of sections of 100 x 100 x 100 mm^3 samples of (from left to right): Mix 1 and Mix 2.

Image 3.1 shows the sections of the two different concrete mixtures. The cement paste ratio of Mix 1 is higher compared to Mix 2. The aggregates in all the samples are well distributed. It is clear that Mix 1 consists of another aggregate type compared to Mix 2. The shape of Fraction 4.5 is more spherical than the Fraction 6.5.
The volumetric content of the cement paste in Mix 1 is higher compared to that of Mix 2. This observation can be explained by the water amount in the mixtures. Mix 1 has significantly more water in the mixture in the fresh state compared with Mix 2. This cement paste content explains also the higher thermal conductivity. Because cement

paste has a higher thermal conductivity than aggregates and there is more cement paste in Mix 1 than in Mix 2, the thermal conductivity of Mix 1 is higher



Graph 3.3: Literature comparison, relationship between compressive strength and thermal conductivity

4. Conclusion and recommendations

This research addresses the development of a SLWAC, aiming at a good balance between a low thermal conductivity and high mechanical properties. The designed lightweight concrete could be applied in structures such as long span bridges, high rise buildings, and buildings where foundation conditions are poor. Based on the investigation presented in this article, the following conclusions are drawn:

- Applying the described design methodology, two SLWACs are developed using two different types of expanded clay aggregates. Mix 2 showed the best results, with a very low thermal conductivity of about 0.20 W/(m·K); and moderate mechanical properties, with a 28-day compressive strength of about 34 MPa, and a density of about 1250 kg/m^3.
- The final properties of a LWAC are strongly linked to the applied LWA type. This study presents big differences between two expanded clay aggregate types, not only for the hardened state properties but also for the fresh state properties.
- The final compressive strength of LWAC is strongly limited by the applied LWA. While there is still hydration ongoing after 24 hours, the compressive strength will only increase about 10% after 24 hours, due to the weakness of the used LWA.
- The rapid strength development of the designed SLWAC could be advantageous for certain applications. Demolding and load bearing can take place within 24 hours. This could have a big positive influence on the construction technology and the construction speed.
- The w/c ratio has not only a big influence on the mechanical properties, but also the thermal conductivity. Because a higher w/c ratio provides in ratio for more

cement paste, which results in a higher thermal conductivity (even with a similar cement content).

There are several ways to further improve the SLWAC developed in this study. The first is a longer pre-soaking time of the aggregates. This gives a better workability, which can later result in less mixing water input. The advantage of less mixing water can be a lower thermal conductivity and higher strength.

Another improvement could be the PSD of the mixtures. This current mixtures are missing a lightweight sand type that can cover the particle fractions 100-300 micron and 800-1250 micron. This causes gaps in the PSD which results in a deviation with the target line, found by the modified Andreasen and Andersen model. When this will be improved, the workability and the mechanical properties will improve as well.

The chosen q-modulus influences the ratios between the coarse and finer materials in the mixture. For the development of the mixtures in this research a q-modulus of 0.37 is used. To decrease the density and the thermal conductivity a higher q-modulus is recommended, so that more course LWA particles would be present in the mixture.

5. Acknowledgement

The authors wish to express their gratitude to the following sponsors of the Building Materials research group at TU Eindhoven: Rijkswaterstaat Grote Projecten en Onderhoud; Graniet-Import Benelux; Kijlstra Betonmortel; Struyk Verwo; Attero; ENCI HeidelbergCement; Rijkswaterstaat Zee en Delta-District Noord; Van Gansewinkel Minerals; BTE; V.d. Bosch Beton; Selor; GMB; Geochem Research; Icopal; BN International; Eltomation; Knauf Gips; Hess AAC Systems; Kronos; Joma; CRH Europe Sustainable Concrete Centre; Cement & Beton Centrum; Heros and Inashco (in chronological order of joining).

References

[1] Q.L.Yu, P. Spiesz, H.J.H. Brouwers, Ultra-Lichtbeton voor monoliete gevelconstructies (2013)

[2] Jones, Katrina (1999). "Density of Concrete". The Physics Factbook.

[3] O.Unal, T.Uygunoglu, A. Yildiz, Investigation of properties of low-strength lightweight concrete for thermal insulation (2005)

[4] G. Hüsken, G. and H.J.H. Brouwers, Earth-moist concrete: application of a new mix design concept, Cem. Con. Res., 38 (2008), 1246-1259.

[5] J. Alduaij, K. Alshaleh, M. Naseer Haque, and K. Ellaithy, Lightweight concrete in hot coastal areas, Cem. Con. Comp., 21 (1999) 453-458.

[6] A. Ünal, T. Uyguno-¦lu, and A. Yildiz, Investigation of properties of low-strength lightweight concrete for thermal insulation, Building and Environment, 42 (2007) 584-590.

[7] J. Alexandre Bogas and M. Gloria Gomes, Estimation of water absorbed by expanded clay aggregates during structural lightweight concrete production (2012)

[8] M. e. Zareef, Conceptual and structural design of buildings made of lightweight and infra-lightweight concrete, (2010).

[9] Q. L. Yu, P. Spiesz, and H. J. H. Brouwers, Development of cement-based lightweight composites - Part 1 : Mix design methodology and hardened properties, Submitted to Cement and Concrete Composites, (2012).

[10] M. Schauerte and R. Trettin, Neue Schaumbetone mit gesteigerten mechanischen ind physikalischen Eigenschaften, Bauhaus-Universitat Weimar. Weimar, Germany, 2012, pp. 2-0066-2-0072.

[11] I. B. Topçu, and T. Uygunoglu, Effect of aggregate type on properties of hardened self-consolidating lightweight concrete (SCLC), Const. Build. Mat., 24 (2010) 1286-1295.

[12] D. Kralj, Experimental study of recycling lightweight concrete with aggregates containing expanded glass, Process Safety and Environmental Protection, 87 (2009) 267-273.

[13] Q.L. Yu, P. Spiesz and H.J.H. Brouwers, Ultra-lightweight concrete: conceptual design and performance evaluation, Cement and Concrete Composites (submitted, 2014).

[14] BS-EN 12350-2: Testing fresh concrete - Part 2: Slump-test. 2009.

[15] BS-EN 12350-5: Testing fresh concrete - Part 2: Flow table test. 2009.

Authors:

Ing. D.J. Glas,
Dr. Q.L. Yu,
Dr. P. Spiesz,
Prof.Dr.Ir. H.J.H. Brouwers
Department of the Built Environment
Eindhoven University of Technology
P.O. Box 513
5600 MB Eindhoven
The Netherlands
d.j.glas@student.tue.nl

C. Straub, M.V.A. Florea, H.J.H. Brouwers

Autoclaved Aerated Concrete – Mix Parameters and Their Influence on Final Properties

1. Introduction

While Autoclaved Aerated Concrete (AAC) is widely known and applied, just limited knowledge about the interactions of production parameters and the final material properties are known [1]. As part of the M2i research project "M81.1.12478 Development of Eco Autoclaved Aerated Concrete" these interactions are analyzed.
As varied parameters the water-to-solid ratio and the foaming agent content were chosen, to represent the most important process control parameters. Especially the water-to-solid ratio was explored above the normal production ranges to have an increased understanding of the effects. With the amount of the foaming agent it could be shown that a compensation of these effects is possible up to a certain limit.
The aim for this study is to test the influence of these parameters on the process control and the final product properties.

2. Experimental program
2.1. Raw materials

All experiments follow a sand-based reference recipe (provided by HESS AAC Systems B.V., Table 1). All materials used for preparing the samples are technical grade and, if not indicated differently, match the recommended requirements for AAC production or originated from AAC production suppliers. The physical and chemical parameters are listed in Tables 1 and 2. As foaming agent industrial aluminum powder for AAC production and as mixing water normal tap water was used.

Tab. 1:
AAC mix composition & physical parameters

Material	**Proportion** [mass%]	**Particle size distribution**			Density [g/cm³]
		d_{10} [µm]	d_{50} [µm]	d_{90} [µm]	
Quartz	66.7	3.3	12.6	33.3	2.57
Lime	8.3	3.2	13.4	54.3	2.95
Cement	20.0	2.3	15.7	41.9	3.12
Portlandite	2.5	3.6	14.3	50.8	2.30
Anhydrite	2.7	3.2	13.6	41.1	3.24
Aluminum	various	8.3	22.9	51.0	2.69

Tab. 2:
Chemical characteristics of the used materials

	Chemical analysis (XRF) [mass%]							
	$Na_2O + K_2O$	MgO	Al_2O_3	SiO_2	SO_3	CaO	Fe_2O_3	LOI
Quartz	0.05	-	0.85	98.6	-	0.01	0.03	0.26
Anhydrite	0.37	1.20	0.65	1.55	53.7	38.9	0.19	3.08
Cement	1.08	0.96	4.88	15.7	3.98	66.5	2.48	2.38
Portlandite	0.11	0.33	0.13	0.30	0.05	70.1	0.17	27.4
Lime	0.27	0.58	0.40	0.67	0.03	95.9	0.26	1.81

2.2. Methodology

The experiments were performed as follows: after preheating the specific water amount (depending on the aimed water-to-powder-ratio, W/P ratio) to 45 °C, the mixer was started at slow speed. Quartz and portlandite were successively added and mixed for minimum 60 seconds, in order to ensure homogeneity. The addition of lime, cement and anhydrite was performed within 30 seconds and then mixing continued for 90 seconds. Within the last 30 seconds of the mixing the pre-dispersed aluminum powder was added. Within 5 minutes from the beginning of the addition of lime and cement both casting and flow experiments were finished. For the evaluation of the spread flow a specific cone was used; its dimensions are 7 cm as larger diameter, 6 cm in height and a volume of 244 cm^3. This cone is currently applied in industry for quality control.
The investigated parameters (the influence of the mixing device, W/P ratio and the amount of foaming agent) were varied as follows:
- Mixing: For the castings (approximately 13 l) a Swinko EZR 22 R,R/L with two double-helix mixing rods was used, with foaming agents. For comparison also one other laboratory mixers (Mixer 2) was tested (Figure 1), but not employed for future work due to its relatively unreproducability.

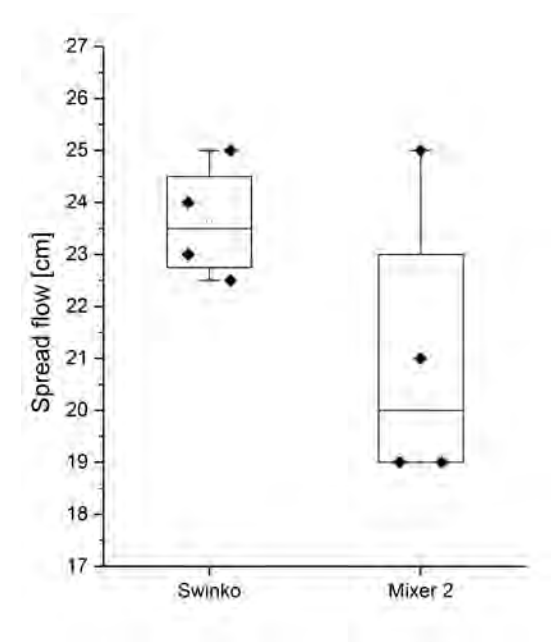


Fig. 1:
Two different mixers and their mixing performance expressed as spread flow of the prepared slurry. In both cases the material composition was the same. For further investigations the Swinko mixer chosen.

- Water-to-powder-ratio: The mass ratio of water to total solids was changed between 0.525 and 0.725 in steps of 0.1 and additionally two extreme mixes with a W/P = 0.425 and 0.825 were made. While the mass of the solids remains unchanged, the water amount was varied. This was done due to the fact that the volume of a mix is more dependent on the foaming reaction than on the volume of water or solids.
- Foaming agent: The aluminum amount was varied between 0.067 % (mass percent in relation to total solids) and 0.1 % in 3 steps (= 8, 10 and 12 g foaming agent per 12 kg of total solids).

After mixing, the slurry was immediately cast in insulated molds (XPS with parting agent, 27 l volume, semi-calorimetric environment) and the temperature and rising behavior were recorded. The next day the samples were demolded and directly placed in the autoclave (autoclave: Maschinenbau Scholz GmbH & Co. KG / steam generator: WIMA ED36). The autoclave was programed as follows: 20 min Vacuum (-0.8 bar), heating up to 187 °C / 11 bar within 1.5 hours, holding a plateau of 187 °C / 11 bar for 5 hours, cooling down to 20 °C / 0 bar within 1.5 hours. After this treatment, at least 5 cm of each side of the sample were removed by band saw to obtain an undisturbed pore structure (no “wall-effect”). The prepared material was cut for further analysis into cubes (100*100*100 mm³) for raw density and compressive strength measurements. The polished cubes were oven dried (60 °C, forced ventilation) until constant weight. After cooling down to 20 °C the raw density and the compressive strength (FORM+TEST Seidner+Co. GmbH, MEGA 110-200 D-S) were measured. The approach is comparable to the standards DIN EN 771 and 772.

3. Results and discussion

The influence of the varying foaming amount on the slurry behavior is expressed as spread flow as shown in Figure 2. In this phase of the material preparation just the water-to-powder ratio (apart from technological parameters) are influencing the slurry behavior. Hereby is shown that the spread flow as well as the early slurry behavior of the mix is independent of the amount of foaming agent and is highly influenced by technological parameters like the type of mixer (Figure 1). The dependency of the slump flow on the water-to-powder ratio can be expressed by the following equation [2]:

$$d = \sqrt{4V * \frac{\left(a * \left(\frac{W}{P}\right) + b\right)}{\pi}} \qquad \textbf{Eq. 1}$$

where d represents the diameter of the slump flow, V is the volume of the cone, (W/P) is the water-to-powder ratio, and a and b are material and technological parameters. In the current case the parameters are solved as follows: a = 11.71 cm^{-1} and b = 5.33 cm^{-1}.

It needs to be pointed out that the experiment with a water-to-powder ratio of 0.425 shows no flow at all, and the final pore structure was neither homogeneous nor structured at all. Therefore this experiment is excluded from further analysis, in some cases it is just displayed for the sake of completeness.

Unlike the slump flow, the maximum rising height of the greenbody depends on the foaming agent amount (Figure 2). Volume-wise, therefore, a change in the water-to-powder ratio can be compensated within certain limits by the foaming agent amount and vice versa. The same behavior is supposed to be applying in case of a change in raw material characteristics.
The temperature evolution of the slurry, respectively green body, is caused by the hydration of the free lime and cement as well as reaction heat evolved from the aluminum foaming reaction. This heat evolution is driven as well by the investigated parameter water-to-powder ratio and foaming agent amount, as shown in Figure 3. This is due to the high heat storage capacity of water on one hand, and the relatively high reaction heat of the aluminum dissolution.

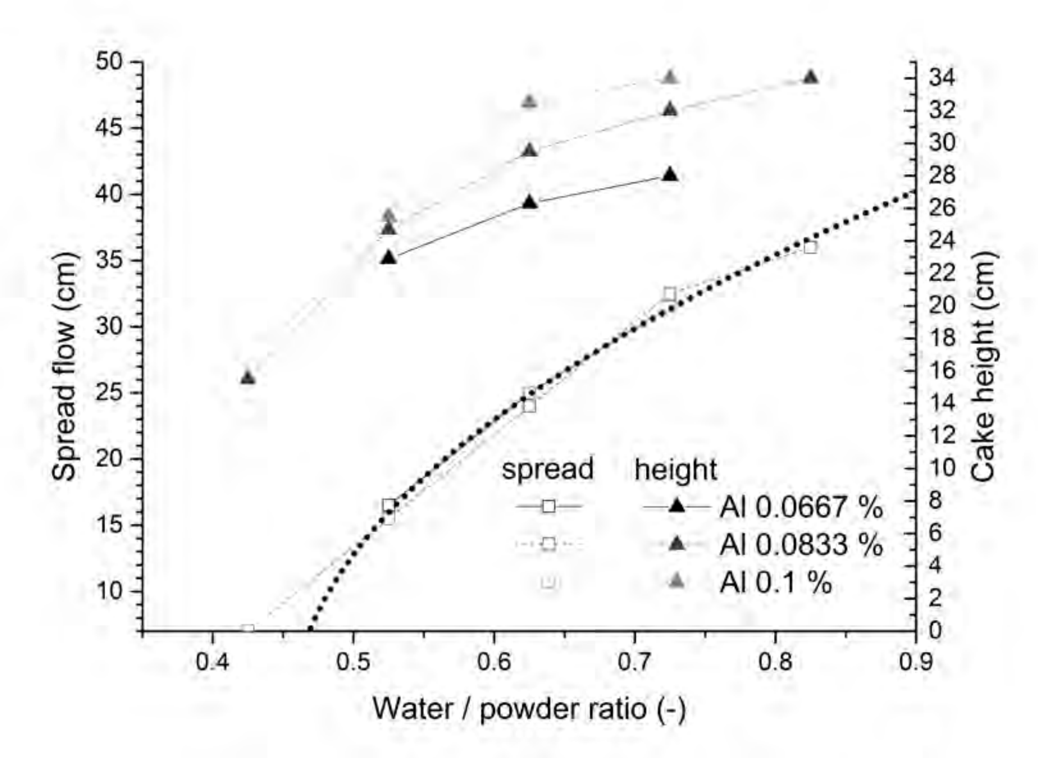


Fig. 2:
On the left y-axis the spread flow of the mixes (in cm, squares) is shown with varying water-to-powder amount and foaming agent amount (Al). The axis starts with the diameter of the cone (7 cm = no flow). The dotted line represents the fit of the obtained values according to Equation 1.
The maximum height of the greenbody before autoclaving is displayed on the right y-axis (in cm, triangles).

To balance the effects of both of the reactions, a qualitatively description of e.g. the maximum temperature depending on the two parameters Al and W/P could look like follows:

$$\vartheta_{\max} = c * \left(\tfrac{W}{P}\right) + e * m_{Al} + f \qquad \textbf{Eq. 2}$$

where ϑ_{max} is the maximum temperature during the green curing, W/P is the mass ratio between the water amount and the amount of total solids, m_{Al} is the amount of foaming agent and c, e and f are fit parameters. In the current case the parameters are solved as follows: c = -38.6 °C, e = 6000 °C and f = 99.5 °C.

During the autoclave hardening the material will suffer a complete change of its phases and microstructure while keeping at the same time the outer dimensions and macroscopic visible structure unchanged.
In comparison to the sample with a water-to-solid ratio of 0.425, which failed already during the green body preparation, the sample with 0.825 failed during autoclaving. It was necessary to be repeated several times until enough suitable material was accumulated for further analysis. Therefore both mixes with a water-to-powder ratio of 0.425 and 0.825 are not suitable to be prepared from the production point of view.

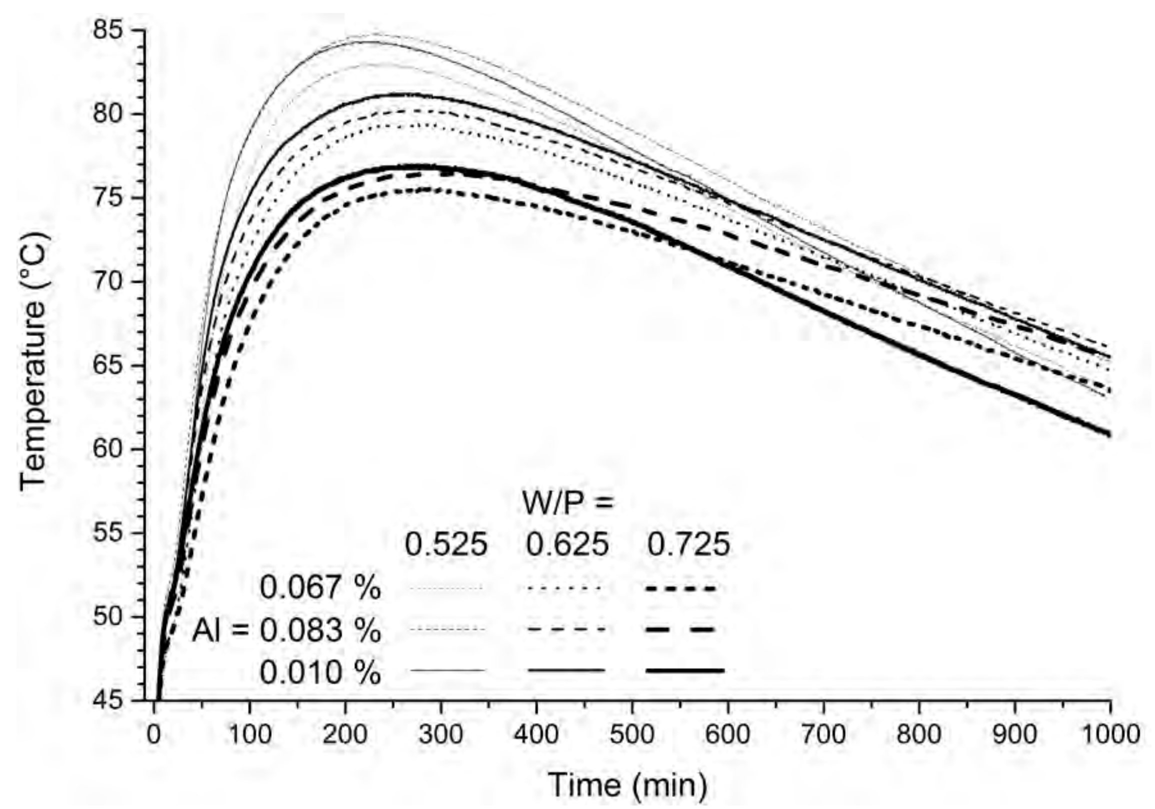


Fig. 3:
Comparison of the temperature evolution within the greenbody during the green curing. The varied parameters were the foaming agent amount (Al) and the water-to-powder ratio (W/P). The time measurement started with the addition of free lime to the slurry during mixing. The temperature value recording started after casting.

The parameters of the material after the autoclaving are mostly influenced by their raw density, respectively porosity.

The raw density relative to the water-to-powder ratio and the foaming agent amount are displayed in Figure 4. The decreasing accuracy especially to lower water-to-powder ratios of the mixes is visible (dotted lines in Figure 4).
The compressive strength is directly related to the raw density, as visualized in Figure 4. Due to this fact a density-independent value to represent the compressive strength was introduced by ZÜRN [3]. The so called A-Value (original: A-Zahl) (Equation 3) of the prepared mixes are within a range from 850 to 950. Taking the quite wide range of densities into account, the A-value provides relatively constant results (the calculated standard deviation is given with 35 [3]).

$$\mathrm{A-Zahl} = \frac{\sigma_{CP}}{\mathrm{const.}*\rho^2} \qquad \text{[3] } \mathbf{Eq.\ 3}$$

where σ_{CP} is the compressive strength, ρ is the raw density and const. is 0.016 N/g.

In case of compressive strength and raw density, an increased water amount can as well be compensated by a decreased foaming agent amount and vice versa, within certain limits. Due to the lower viscosity of the slurry with high water amounts the effect of the foaming agent addition or reduction becomes larger.

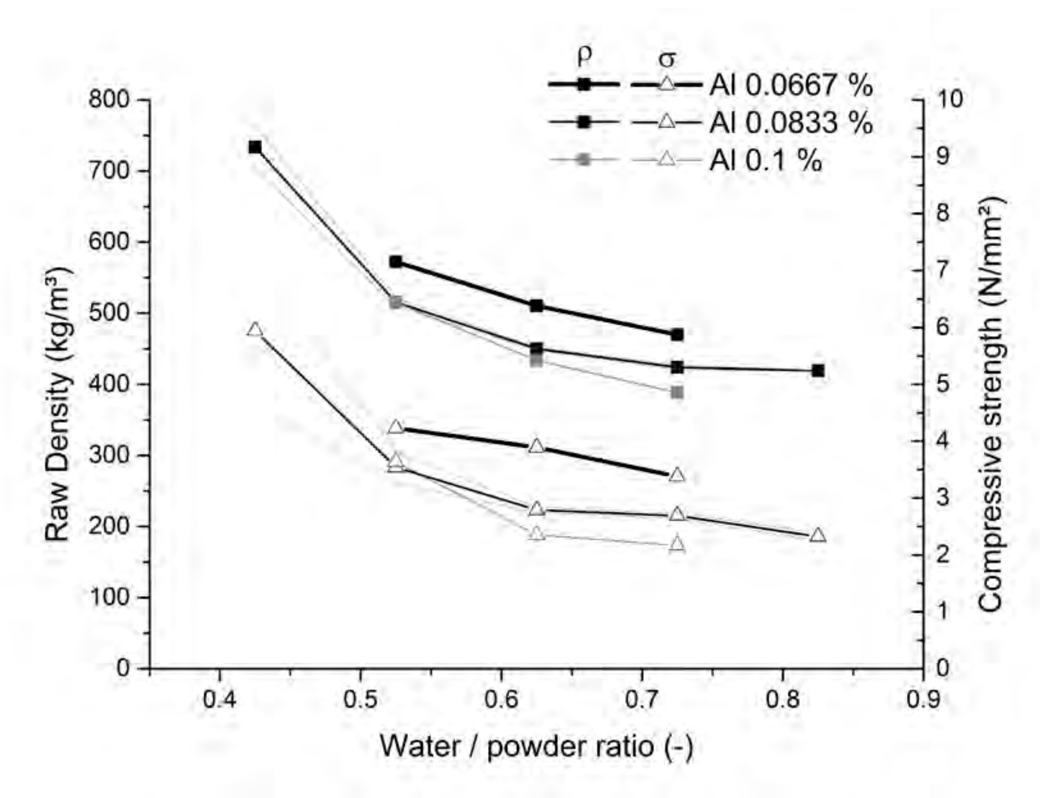


Fig. 4:
Plot of the raw density ρ and the compressive strength σ of the autoclaved material mixes with varying water-to-powder ratio and foaming agent amount (Al). The dashed lines represents the error range within one analyzed sample.

The porosity Φ is derived from the raw density ρ_0 and the true density ρ by equation 4:

$$\Phi = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0}\right) * 100\% .$$ **Eq. 4**

The true density was constant at 2520 kg/m³ for all prepared samples. In this case the porosity is indirectly proportional to the raw density, its values spread between 70 and 85 %.

4. Conclusions

- It could be proven that the investigated parameters, water-to-powder ratio and foaming agent amount, have an critical influence on the product.
- Technological parameters like the type of mixer (on laboratory scale) or a change of a physical parameter of the raw materials result in the necessity of adaptation of the water and foaming agent amount.
- The spread flow is a powerful technique to obtain slurry parameters that are independent of the foaming agent amount, while other investigated analysis techniques are influenced by the foaming agent amount as well.
- In all the investigated parameters a change of the water-to-powder ratio can be compensated by an adaptation of the foaming agent amount and vice versa. This is

the case in the rising height (Volume) of the green body, the raw density and the compressive strength. It needs to be pointed out that the substitution level of the two parameters applies just in a quite narrow range and within the same mix.

- The temperature evolution of the mix depends on both parameters, while low water and high foaming agent content lead to the highest temperatures. This is one of the limiting parameters of the possible substitution of water and foaming agent.
- The temperature development can be described by equations incorporating the water-to-solid ratio and the foaming agent amount. One suggestion of such an equation is given.
- Two of the investigated parameter matrices are out of the range for providing a suitable AAC material. If the water-to-powder ratio is too low (in this case lower than 0.525), the flowability of the slurry is affected and a uniform pore structure cannot be established. If the water-to-powder ratio is too high (in this case higher than 0.725), a suitable green body can be created, but during the hydrothermal hardening there is material failure.
- The raw density and the compressive strength can be varied in a quite wide range with comparably little changes of the water-to-powder ratio and the foaming agent amount.
- The compressive strength of the AAC depends on its raw density, while the A-Value provides a more suitable independent value for the comparison of different mixes.
- As long as just the water-to-powder ratio and the foaming agent amount are changed, the true density is constant. Due to this fact the porosity can be seen as another expression of the raw density.

5. Acknowledgement

This research is carried out under Project Number M81.1.12478 in the framework of the Research Program of the Materials innovation institute M2i (www.m2i.nl), together with the industrial partner HESS AAC systems B.V. and the sponsors of the Building Materials research group at TU Eindhoven.

References

[1] Reinsdorf, S.: Leichtbeton Band II Porenbetone, VEB Verlag für Bauwesen Berlin, 1963

[2] Straub,C; Quercia, G; Florea, M.V.A.; Brouwers, H.J.H.: Slump flow of autoclaved aerated concrete slurries, in: V. Bilek; Z. Keršner (editors): non-traditional cement and concrete V, proceedings of the international conference, Brno, 2014

[3] Zürn, S.G.: Einfluß der Sandminerale auf die Bildung von Caliumsilikathydraten (CSH-Phasen), das Gefüge und die Mechanischen Eigenschaften von Porenbetonprodukten, Dissertation Ludwig-Maximilians-Universität München, Logos Verlag Berlin, 1997

Authors:

Dipl.-Min Chris Straub
C.Straub@m2i.nl
Materials innovation institute (M2i)
P.O. Box 5008

2600 GA Delft
The Netherlands

c.straub@tue.nl
Eindhoven University of Technology
P.O. Box 513

5600 MB Eindhoven
The Netherlands

Krämer, C., Schauerte, M., Kowald, T., Trettin, R.

Dreiphasenschäume als neue Leichtbauwerkstoffe und deren Einsatz in Schaumbeton und Ultrahochleistungsschaumbeton

1. Einleitung

Der Einsatz und die Weiterentwicklung von Leichtbauwerkstoffen sind von großer gesellschaftlicher und wirtschaftlicher Bedeutung. Dies beruht darauf, dass z. B. Leichtbetone zur Wärmedämmung eingesetzt werden können, Material- und Kosteneinsparung ermöglichen sowie zum Einsatz für statisch relevante Anwendungen geeignet sind. In den Materialwissenschaften werden durch biomimetische Ansätze neue Materialien entwickelt, die nicht nur die genannten Eigenschaften erfüllen, sondern auch nachhaltig sind. Heutzutage können diese Ziele durch Leichtbetone, vor allem Poren- und Schaumbetone erreicht werden. Während die Herstellung von Porenbeton auf der Erzeugung von Wasserstoff durch die Reaktion von Aluminiumpulver bei hohen pH-Werten basiert, werden bei Schaumbeton umweltverträgliche Tensid- oder Proteinschäume verwendet. Zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erfolgt bei den Porenbetonen nach der Aufschäumung eine energieaufwändige Autoklavierung [1]. Diese Nachbehandlung ist bei Schaumbeton unnötig, was eine standortunabhängige Herstellung ermöglicht. Um mit Porenbeton vergleichbare Festigkeiten zu erreichen, müssen jedoch Formulierungen auf Basis von Ultrahochleistungsbeton (UHPC) eingesetzt werden [1,2]. Gegenüber Porenbeton ergeben sich beim Einsatz von Schaumbeton Vorteile im Hinblick auf Kosteneinsparungen, Nachhaltigkeit und Umweltverträglichkeit.
Gonzenbach et al. zeigen eine einfache Methode zur Herstellung von partikelstabilisierten Schäumen mit niedriger Dichte [3]. Ein neuer Ansatz von *Krämer et al.* zur Steigerung der mechanischen Eigenschaften und Stabilisierung von Schaumbetonen ist die Eintragung dieser Dreiphasenschäume in die zementäre Bindemittelmatrix [4]. In diesen Schäumen lagern sich teilhydrophobierte Nanopartikel in die Wasser-Luft-Grenzfläche (disperse-kontinuierliche Grenzfläche) an. Die Hydrophobierung basiert auf der elektrostatischen Adsorption der grenzflächenaktiven Stoffe auf der Partikeloberfläche. Diese Sorption wird durch die vorangegangene Funktionalisierung der Oberflächengruppen der Partikel und funktionellen Gruppen der grenzflächenaktiven Stoffe bei einem spezifischen pH-Wert ermöglicht.
Die Anwendung einer UHPC Formulierung nach *Schauerte et al.* [1] führt zur weiteren Festigkeitssteigerung der Schaumbetone auf der Basis von Dreiphasenschäumen. Darüber hinaus können Dreiphasenschäume durch eine puzzolanische Reaktion in Calciumhydroxidlösung erhärtet und stabilisiert werden, welches den Einsatz als eigenständige Materialien ermöglicht.
Es werden Untersuchungsergebnisse zum Mikrogefüge und der Phasenbildung von Schaumbeton, UHPC-Schaumbeton sowie erhärteten Dreiphasenschäumen gezeigt und diskutiert.

2. Experimentelles
2.1. Herstellung Ultrahochleistungs- und Schaumbetone

Zur Herstellung der Schaumbetone wurde eine 35 M.-%tige Nanosilicadispersion verwendet (vgl. Abschnitt 2.2). Die Dreiphasenschäume zur Herstellung der UHPC Schaumbetone basierten auf der kationischen Dispersion AERODISP®WK 341 (Evonik). Diese wässrige Dispersion weist laut Hersteller einen Feststoffgehalt von 41 M.-% und ein Zetapotential >20 mV auf. Die verwendeten Nanopartikel liegen als Mischoxid mit > 99,5 M.-% SiO_2 und 0,05-0,50 M.-% Al_2O_3 vor. Die Dispersion wurde auf einen Feststoffgehalt von 10 M.-% verdünnt.
Der W/Z-Wert der Schaumbetone lag aufgrund des hohen Wasserbedarfs der Nanopartikel bei 0,5. Die UHPC Schaumbetone wiesen einen W/Z-Wert von 0,25 und einen Fließmittelgehalt von 0,48 M.-% bezogen auf den Zementanteil auf. Zur Herstellung des Zementleimes wurde CEM I 52,5 R verwendet. Nach der Zugabe des Tensids zur Nanopartikeldispersion erfolgte die Herstellung bzw. Aufschäumung der Dreiphasenschäume mittels kontinuierlichem dynamischem Rührer (Hobart) für 3,5 min.
Die Aufschäumung der Nanopartikeldispersionen und Herstellung des Zementleimes erfolgte simultan. Die Dreiphasenschäume wurden anschließend unter den Zementleim gehoben und homogenisiert. Abschließend wurden Prismen (40·40·160 mm³) hergestellt und nach 28-tägiger Lagerung (20°C, > 98 % relative Luftfeuchte) geprüft.

2.2. Herstellung erhärteter Dreiphasenschäume

Im ersten Schritt wurden die wässrigen Dispersionen auf der Basis von Nanopartikeln hergestellt. Die verwendeten Nanopartikel AEROSIL®90 (Evonik) bestehen aus einer hydrophilen pyrogenen Kieselsäure und weisen laut Hersteller eine Primärpartikelgröße von 20 nm auf. Die mittels Gasadsorption bestimmte spezifische Oberfläche betrug 104 ± 10 m²/g. Um eine möglichst hohe Stabilität zu gewährleisten, muss der pH-Wert der Dispersion möglichst weit von dem isoelektrischen Punkt (IEP) der verwendeten Nanopartikeln entfernt liegen. Es erfolgte eine pH-abhängige Messung des Zetapotentials in wässriger Lösung. Das Minimum des Zetapotentials von ~-50 mV ergab sich bei pH 10 und somit erfolgte die Herstellung der Dispersionen mit 35 M.-% Nanosilica bei diesem pH-Wert. Nanosilica wurde hierfür sukzessiv in deionisiertes Wasser gegeben, kontinuierlich gerührt und mittels Ultraschallfinger dispergiert. Die Überprüfung des vorliegenden pH-Wertes erfolgte nach jeder Zugabe mit Hilfe eines pH-Meters und wurde durch Zugabe von 2 M NaOH angepasst. Im nächsten Schritt wurde das verwendete Tensid TEGO Betain F 50 (Evonik) zur Nanosilicadispersion gegeben und anschließend simultan 30-90 s homogenisiert und aufgeschäumt. Die erhaltenen Dreiphasenschäume wurden 2 d unter Normalbedingungen bei 20°C und 50 % relativer Luftfeuchte (20/50) getrocknet. Die getrockneten Schäume wurden in einen Polystyrolbehälter gegeben und mit gesättigter Calciumhydroxidlösung aufgefüllt. Der Behälter wurde anschließend geschlossen und mit Parafilm verdichtet. Nach 7 d wurden die Schäume aus der Lösung genommen und für 2 d unter Normalbedingungen getrocknet. Nach vollständiger Trocknung erfolgten die Untersuchungen des Gefüges und der Phasenbildung der erhärteten Dreiphasenschäume.

3. Ergebnisse und Diskussion

Die Gefügeuntersuchungen wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Lichtmikroskopie (LM) durchgeführt. Hierbei erfolgte die Betrachtung der Bruchflächen der Dreiphasenschäume, erhärteten Dreiphasenschäume und Schaumbetone basierend auf 35% w/w Nanosilicadispersion (Abbildung 1).
Die Schaumbetone wiesen eine inhomogene Verteilung der Porengrößen und Stegbreiten auf. Es lagen Stegbreiten bis zu 500 µm vor. Der mittlere Porenradius der Schaumbetone lag bei 172 µm und somit 26 % unterhalb des mittleren Porenradius der eingetragenen Dreiphasenschäume. Es konnten die Reaktionsprodukte $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$, nanoskalige CSH-Phasen und Ettringit beobachtet werden. Auffällig war eine Schichtbildung aus Hydratationsprodukten an der Poreninnenfläche (Abbildung 1, links).
Die Dreiphasenschäume wiesen nach vollständiger Trocknung Schwindrisse auf. Es zeigte sich ebenfalls ein inhomogenes Gefüge in Bezug auf die vorliegenden Porengrößenverteilungen und Stegbreiten (Abbildung 1, Mitte). Die Porenradien variierten in einem Bereich von 50-500 µm, wobei 70 % Porengrößen von bis zu 300 µm aufwiesen. Die Stegbreiten lagen zwischen 25 und 400 µm und die Lamellenbreiten betrugen ~1 µm. Nach der Lagerung in $Ca(OH)_2$ Lösung und anschließender Trocknung, wurde eine Ausheilung der Schwindrisse durch die Bildung von Reaktionsprodukten beobachtet. Das Gefüge wurde verdichtet und die Stege bzw. Lamellen wiesen Durchmesser von 150-400 µm bzw. 1-2 µm auf (Abbildung 1, rechts). Ebenfalls konnten Reaktionsprodukte auf der Oberfläche beobachtet werden.

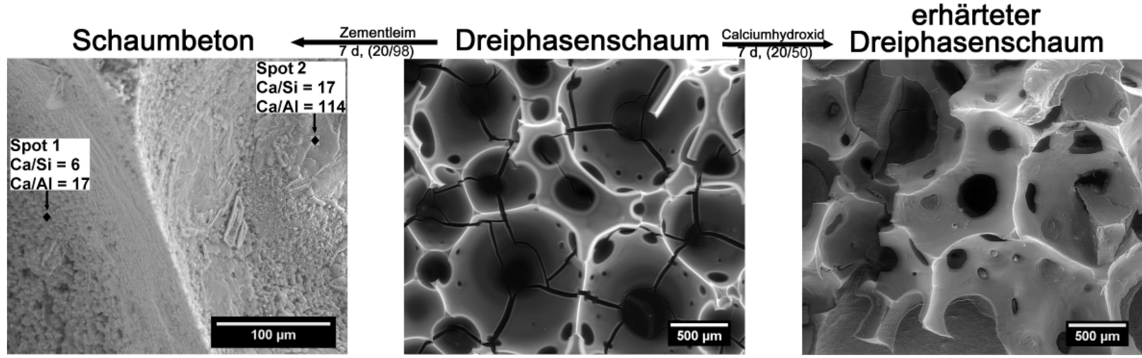


Abbildung 1: REM-Aufnahmen der Schaumbetone basierend auf Dreiphasenschaum (links), Dreiphasenschaum nach Trocknung (Mitte) und erhärteter Dreiphasenschaum nach Lagerung in $Ca(OH)_2$ Lösung und Trocknung (rechts)

Die Untersuchung der Phasenbildung wurde mittels energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) und Röntgenpulverdiffraktometrie (XRPD) durchgeführt.
Die ausgebildete Schicht innerhalb der Poreninnenflächen der Schaumbetone und die Bruchflächen unterhalb dieser Schicht wurden mittels EDX-Analyse untersucht. Hierbei wurden durch die ermittelten prozentualen Elementverteilungen die Calcium-zu-Silicium- (Ca/Si) sowie die Calcium-zu-Aluminium-Verhältnisse (Ca/Al) bestimmt. Das vorliegende niedrige Ca/Si-Verhältnis weist auf CSH-reiche Bereiche unterhalb der gebildeten Schicht hin. Die Ca/Si-Verhältnisse der vorliegenden Schicht lagen bei 17 und deuten somit auf $Ca(OH)_2$-reiche Bereiche hin (Abbildung 1, links).
Die Elementverteilung der erhärteten Dreiphasenschäume zeigte eine homogene Verteilung von Calcium im Schaumgefüge. Dies bedeutet, dass ein Einbau von Calcium durch die Bildung von Reaktionsprodukten erfolgt ist. Die qualitative Untersuchung mittels XRPD ergab, dass die Diffraktogramme Reflexe der kristallinen bzw. teilkristallinen Phasen $CaCO_3$, CSH und NaCl, welches als Elektrolyt in der Betainlösung vorliegt, aufwiesen. Diese Beobachtung erfolgte jedoch nur bei niedrigeren Tensidkon-

zentrationen. Bei höheren Konzentration war als einzige kristalline Phase $CaCO_3$ nachweisbar, was zu der Annahme führte, dass die CSH-Phasen durch die Anlagerung des Tensids beeinflusst werden.
Die dargestellten Ergebnisse der Untersuchungen des Gefüges und der Phasenbildung der Schaumbetone können durch die in Abbildung 2 gezeigte schematische Darstellung der Porenstrukturen veranschaulicht werden. Der Aufbau der Dreiphasenschäume basiert auf der Anlagerung der Nanopartikel in der Grenzfläche der kontinuierlichen und dispersen Phase durch die Adsorption der Tenside auf der Partikeloberfläche und daraus resultierender Teilhydrophobierung (Abbildung 2, links). Die Eintragung der Dreiphasenschäume in den Zementleim führt zur Beeinflussung der lokalen Bildung von Hydratationsprodukten. Dies zeigte der Vergleich der Porengrößen der Schäume sowie der resultierenden Schaumbetone. Der Unterschied der Porengrößen von nur 26 %, kann durch die destabilisierenden Effekte wie Ostwald-Reifung bzw. Koaleszenz und durch die eingetragenen Scherkräfte während der Herstellung, erklärt werden. Somit kann vermutet werden, dass die Sorption der Tensidmoleküle auf den Nanopartikeln auch nach Eintragung der Dreiphasenschäume aufrechterhalten wird. Dies ermöglicht eine höhere Stabilität und die Steuerung der Porengrößen der Schaumbetone in einem gewissen Maße.

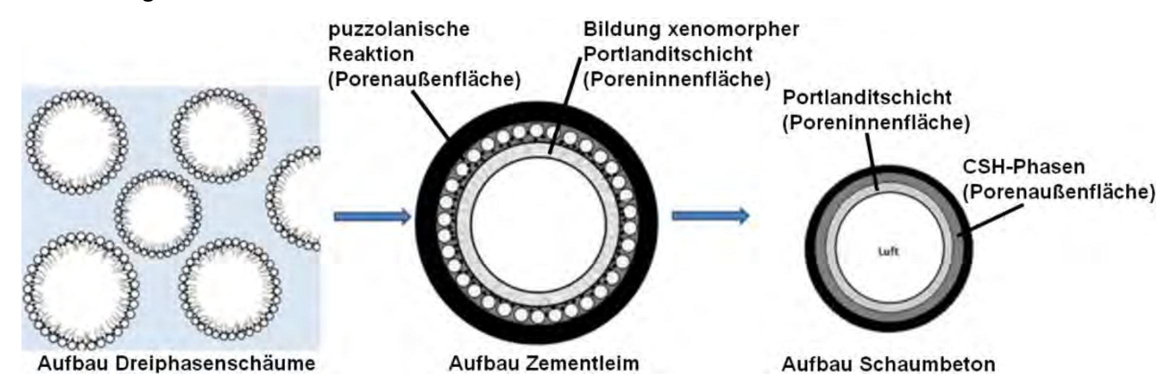


Abbildung 2: Theorie über die Bildung der Porenstruktur und Hydratationsprodukte der hergestellten Schaumbetone. Aufbau der Dreiphasenschäume (links), des Zementleimes nach Schaumeintrag (Mitte) und der Schaumbetone nach Hydratation (rechts)

Die Tenside können die Flächen der gebildeten Portlandite belegen, welches zu xenomorphen Kristallen führt und Einfluss auf die Wachstumsrichtung hat. Zusätzlich beeinflussen die Tenside die Ausfällung der Portlandite aus der Lösungsphase, welches sich auf die Kristallgröße auswirkt (Abbildung 2, Mitte). Die Nanopartikel befinden sich in der Porenaußenfläche, welches zu einer lokalen puzzolanischen Reaktion führt und in diesem Bereich zu einer vermehrten Ausbildung von CSH-Phasen unterhalb der Portlanditschicht führt (Abbildung 2 Mitte und rechts).
Um eine Optimierung in Bezug auf die Porengrößenverteilung, Stegbreiten und Festigkeiten der Schaumbetone zu erzielen, wurde eine UHPC-Formulierung angewendet. Die Gefügeuntersuchungen der resultierenden UHPC-Schaumbetone auf der Basis von Dreiphasenschäumen und der Referenz auf der Basis von Zweiphasenschäumen erfolgte bei Trockenrohdichten von 800-850 und 1050-1100 kg/m³ (Abbildung 3 und 4). Hierbei zeigte sich eine deutliche Verbesserung der Homogenität in Bezug auf die Porengrößenverteilungen und der Stegbreiten. Der Vergleich der Bruchflächen des UHPC Schaumbetons basierend auf Dreiphasenschäumen mit der Referenz ergab, dass die Verwendung von Dreiphasenschäumen zu einer homogeneren und engeren Porengrößenverteilung führt (Abbildung 3 oben links und rechts).
Dies bestätigt ebenfalls die hohe Stabilität der Dreiphasenschäume auch nach Eintragung des Dreiphasenschaumes. Die Stege lagen sehr dicht gepackt vor und die Ausbildung einer Portlanditschicht konnte nur an wenigen Stellen beobachtet werden. Im

Gegensatz zur Schichtbildung traten typische hexagonale Plättchen des Portlandits senkrecht zur Poreninnenfläche aus dem Gefüge heraus (Abbildung 3, unten rechts). Die verminderte Schichtausbildung kann durch die geringere Tensidkonzentration im Vergleich zu den Schaumbetonen erklärt werden. Die Konzentration zur Herstellung der Schaumbetone war im Vergleich zu den UHPC-Schaumbetonen um ein Sechsfaches höher. Dies liegt an der geringeren Dosierung von 10 M.-% Nanosilica bei der Herstellung der Dreiphasenschäume.

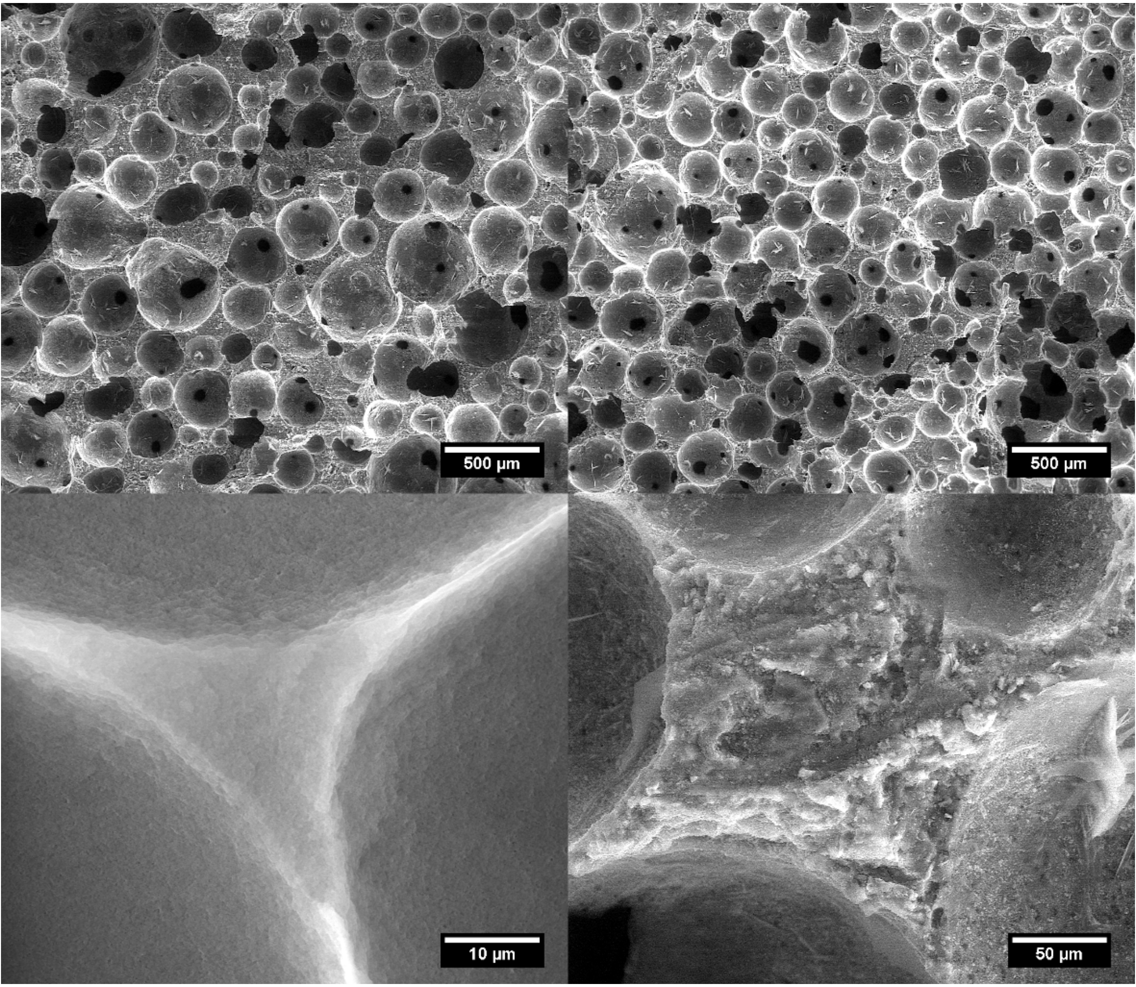


Abbildung 3: REM-Aufnahmen der Schaumbetonbruchflächen auf der Basis von Zweiphasenschaum (oben links) und von Dreiphasenschaum nach 28 d (oben und unten rechts) bei einer Trockenrohdichte von 800-850 kg/m^3 sowie des eingetragenen Dreiphasenschaumes (unten links)

Die Stabilitäten der Dreiphasenschäume konnten durch das positive Zetapotential erheblich gesteigert werden und aufgrund dessen wurde der Massenanteil der Nanosilica um das 3,5-fache gesenkt. Die hohen Stabilitäten zeigten sich ebenfalls in den z.T. idealen Winkeln von 120° der Poren zueinander (Abbildung 3, unten links). Die Schäume auf der Basis von 10 M.-% WK 341 waren über 60 min stabil und zeigten kein Abfließen der kontinuierlichen Phase. Dies resultiert aus der elektrostatischen Wechselwirkung der freiliegenden Carboxylgruppe mit der Partikeloberfläche (polymermodifiziert). Die Sorption der A 90 Nanopartikel basiert auf der deutlich schwächeren elektrostatischen Wechselwirkung des quaternären Stickstoffatoms auf der Partikeloberfläche (-O^--Gruppen). Hierbei spielen ebenfalls die sterische Hinderung der an dem Stickstoffatom gebundenen Methylgruppen und die unmittelbare Nähe der Carboxylgruppe, welche repulsive Kräfte zur Partikeloberfläche auswirkt, eine große Rolle.

Ein Vergleich der Porengrößenverteilung der UHPC-Schaumbetone auf der Basis von Dreiphasenschäumen und der Referenz bei einer Trockenrohdichte von 1050-1100 kg/m³ bestätigte die Vermutung, dass die Eintragung von Dreiphasenschäumen zu einer engeren Verteilung der Porengrößen führt (Abbildung 4).

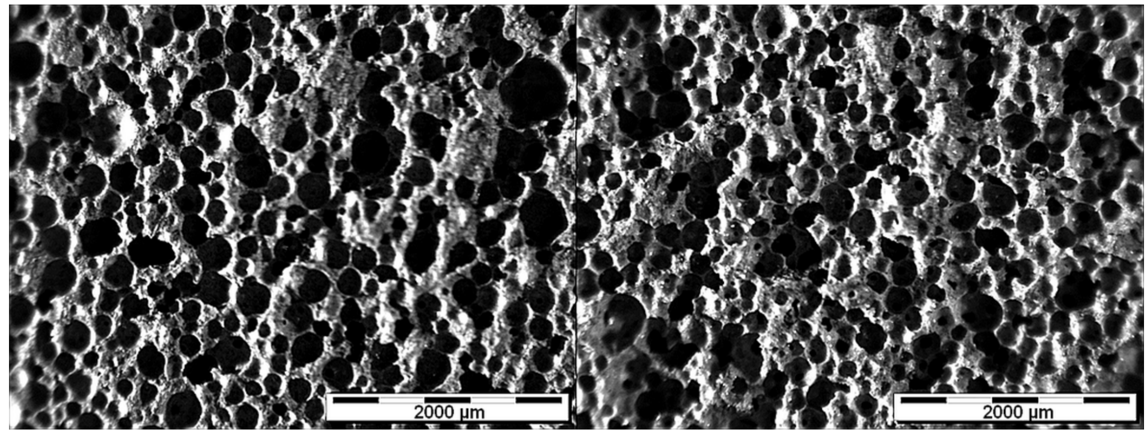


Abbildung 4: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Schaumbetonquerschnitte auf der Basis von Zweiphasenschaum (links) und Dreiphasenschaum (rechts) nach 28 d und einer Trockenrohdichte von 1050-1100 kg/m³

Die Porengrößen der Referenz lagen in einem Bereich von 30-600 µm bei einer Trockenrohdichte von 1080 kg/m³ und 30-650 µm bei einer Trockenrohdichte von 835 kg/m³. Bei beiden Trockenrohdichten wiesen 74 % der Poren Radien von bis zu 150 µm auf und der mittlere Porenradius lag bei ~120 µm. Die Porenradienbereiche der UHPC-Schaumbetone auf der Basis von Dreiphasenschäumen lagen bei 30-500 µm bei einer Trockenrohdichte von 1060 kg/m³ und 817 kg/m³, wobei über 80 % Porenradien von bis zu 150 µm aufwiesen. Der mittlere Porenradius lag bei 100 µm.

Abschließend wurden die mechanischen Eigenschaften der hergestellten Schaumbetone und UHPC Schaumbetone bei einer Trockenrohdichte von 1050-1100 kg/m³ nach einer Hydratationsdauer von 28 d geprüft (Tabelle 1)

Tabelle 1: Trockenrohdichten, Druck- und Biegezugfestigkeiten der Schaumbetone und UHPC Schaumbetone auf der Basis von Zwei- (ZPS) und Dreiphasenschaum (DPS) nach 28 d

Probe	Trockenrohdichte (kg/m³)	Druckfestigkeit (N/mm²)	Biegezugfestigkeit (N/mm²)
Schaumbeton_DPS	1080,3	10,6	1,3
UHPC Schaumbeton ZPS	1079,9	16,6	1,7
UHPC Schaumbeton DPS	1059,3	16,9	2,2

Durch die Anwendung der UHPC Formulierung konnten die Druckfestigkeiten um ~60 % und Biegezugfestigkeiten um ~70 % im Vergleich zu den Schaumbetonen ohne UHPC Formulierung gesteigert werden. Ein Vergleich der UHPC Schaumbetone auf der Basis von Dreiphasenschäumen zur Referenz zeigte jedoch keinen signifikanten Unterschied in der Druckfestigkeit. Dies kann jedoch dadurch erklärt werden, dass durch die Verwendung des geringeren Nanosilica-Anteils von 0,5 M.-% bezogen auf den Zementanteil ein noch geringes Potential zur Festigkeitssteigerung in Bezug auf die puzzolanische Reaktion und Bildung von CSH-Phasen vorliegt. Zusätzlich müssen weitere Untersuchungen die Einflüsse der Oberflächenbeschaffenheit der Partikel bezüglich des Zetapotentials auf die Zementpartikel durchgeführt werden. Der Vergleich der Biegezugfestigkeiten der UHPC Schaumbetone zeigte eine Steigerung von ~30 % durch die Eintragung der Dreiphasenschäume im Vergleich zur Referenz.

4. Zusammenfassung

Die Eintragung der Dreiphasenschäume in Schaumbeton konnte erfolgreich durchgeführt werden. Bei der Untersuchung der Hydratationsprodukte der Schaumbetone konnte ein spezifischer Porenaufbau und eine bevorzugte Bildung der Hydratationsprodukte beobachtet werden. Die Poreninnenflächen wiesen eine Portlanditschicht auf und unter dieser Schicht zeigten sich CSH-reiche Bereiche. Diese Beobachtungen konnten durch die lokalen Einflüsse der Nanopartikel und Tenside auf die Bildung der Hydratationsprodukte erklärt werden.
Die Anwendung der UHPC Formulierung führte zu homogeneren bzw. engeren Porengrößenverteilungen und Stegbreiten im Vergleich zu den Schaumbetonen und der Referenz basierend auf Zweiphasenschäumen. Ebenfalls konnten bei den vorliegenden UHPC Schaumbetonen auf der Basis von Dreiphasenschäumen Festigkeitssteigerungen von bis zu 60 % in der Druckfestigkeit bzw. bis zu 70 % in den Biegezugfestigkeiten im Vergleich zu den Schaumbetonen und bis zu 30 % in den Biegezugfestigkeiten im Vergleich zu den UHPC Schaumbetonen auf der Basis von Zweiphasenschäumen erreicht werden.
Die Erhärtung der Dreiphasenschäume führte zur Ausheilung von Schwindrissen und der Bildung von Reaktionsprodukten im Schaumgefüge. Das Gefüge der Schäume wurde verdichtet und die Steg- bzw. Lamellendicken nahmen zu. Es konnten $CaCO_3$ und teilkristalline CSH-Phasen als Reaktionsprodukte nachgewiesen werden, welches eine puzzolanische Reaktion bestätigt und zur Festigkeitssteigerung der Dreiphasenschäume führte.

Literatur/ References

[1] SCHAUERTE M., TRETTIN R. Schaumbetonherstellung auf der Grundlage von Ultrahochleistungsbeton. In: F. Schmidt-Döhl, G. Deckelmann, ed. *44th Tagung Bauchemie*, Hamburg-Harburg 6-7 Oktober 2011. Frankfurt, 140-146, 2011.

[2] SCHAUERTE M., TRETTIN R. Neue Schaumbetone mit gesteigerten mechanischen und physikalischen Eigenschaften. In: H.-B. Fischer, K.-A. Bode, C. Beuthan, ed. *18th Ibausil*, Weimar 12-15 September 2012. Weimar, 2-0066-2-0072, 2012.

[3] GONZENBACH U.T., STUDART, A. R., TERVOORT, E., GAUCKLER, L. J. Ultrastable Particle-Stabilized Foams. *Angewandte Chemie International Edition*, 45 (21) (2006) 3526–3530.

[4] KRÄMER, C., SCHAUERTE, M., KOWALD, T.L., TRETTIN, R.H.F. Three-Phase-Foams for Foam Concrete Application. *Materials Characterization*, 102 (2015) 173-179.

Ansprechpartner/ Autors:

M.Sc. Christina Krämer kraemer@chemie.uni-siegen.de
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11
57076 Siegen

Bovkunov, E., Abdrakhmanova, K.

Modification of plugging compositions for improving operational reliability of oil and gas wells

1. Introduction

Development of new sources of hydrocarbons in layers of a deep bedding and a complex geological structure causes a certain interest to a solution of the problem of stability of the wells, aggravating ecological vulnerability of oil and gas objects and generating economic risks of long-term operation of wells. Leakage of fix of wells due to poor cementingof upsetting columns, collapse of upsetting columns is fraught with uncontrollable complications at operation of hydrocarbonic fields. Annulus gas shows, formation of griffin and open blowouts involve financial adjustments (10-20%) approved by the costs allocated to eliminate the consequences for these reasons; ecological damage is actually cannot be calculated [1].

The quality of fastening of wells by upsetting columns depends on the properties of cementing solutions. For increase the reliability of fastening of wells it is necessary to improve technology of cementation by modifying cementing compositions. Numerous developments, most of which focused on the use of chemicals cementing compositions, demonstrate a broad range of technological solutions to the problem [2,3].

The need for significant improvement of basic technological, physical and mechanical parameters of cement of upsetting columns causes the generation of a new approach to the synthesis of composite binders, forming a matrix of composite materials, which make the matrix of new properties.

2 Experimental program

2.1 Raw materials

For well cementing i.e. filling in the intervals of casing string-borehole space of containing binders, traditionally apply mineral cementing compositions on the base of cementing materials-portland cement and slag cement. For developed formulations as a binder used Portland PC400 D0, slag SHPTS400 D80 (JSC Shymkentcement) conforming to requirement [6]. Physical and mechanical properties of Portland cement: normal density of 24%, setting the beginning of 1h 10min, end setting 3 h 25 minutes, compressive strength of 39 MPa. The chemical composition of the cement,%: SiO_2 (20,36-21,48); Al_2O_3 (6,03-7,12); Fe_2O_3 (3,18-4,22); CaO (65,29-66,41); MgO (0,68-0,71); SO_3 (0,39-0,42), loss on ignition amounted to 0,32-0,45%. The mineralogical composition of cement,%: C_3S (52,37-55,2); C_2S (14,81-22,8); C_3A (8,2-9,7); C_4AF (12,3-14,1); plaster of SO_3 (2,15-2,18)

Sulfur of Tengiz field is used as modifying component. Sulfur density 1.92-2.07 g / cm^3, melting point 103-119 ° C, porosity - (3,2-6,7) * 10^{-4} cm^3 / g, the specific surface 1,04-2,61 m^2 / g. Tengiz sulfur has the following chemical composition, mass. %: S (78,61);

C (8,22); H (1,95); N (0,69); O_2 (10,51); а также неорганические примеси, масс. %: Cr (0,05); Mg (0,001); A1 (0,001); Cu(0,0005); Pb (0,0005).
Chrysotile asbestos is used as nanostructured components. Physical and mechanical properties of chrysotile asbestos: density 2,4-2,6 г/см^3; porosity 5-6 %; water absorption 3-4 %; tensile strength of 800 МПа; alkali resistance pH= 9,1-10,3; the specific surface 20 м^2/г; modulus of elasticity 80-100 GPa. Chrysotile asbestos is a fibrous mineral serpentine, hydrous magnesium silicate $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$. The chemical composition of chrysotile asbestos are presented in Table 1.

Tab.1:
The chemical composition of chrysotile asbestos, %

SiO_2	MgO	Al_2O_3	FeO+ Fe_2O_3	CaO	MnO	NiO	K_2O+ Na_2O	Cr_2O_3	H_2O
41- 43	38-41	1-1,5	0,3-4	< 0.4	< 0.27	<0.24	<0.13	< 0.09	13-14

2.2 Experimental process

The investigation of the composition of chrysotile fibers by X-ray microprobe gave the following results: in the visible spectral curve marked the peaks corresponding to the composition of the sample: Si, Mg, O. The chrysotile asbestos contained the impurities Fe_2O_3, FeO, Al_2O_3, Cr_2O_3, NiO, MnO, CaO, Na_2O и H_2O. (Figure 1).

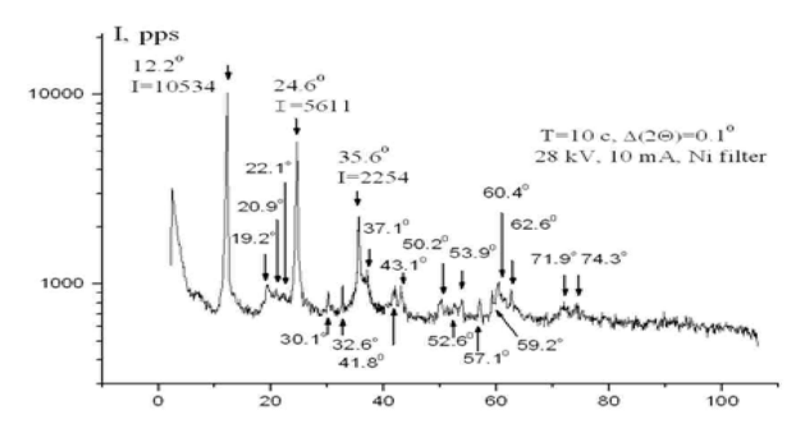
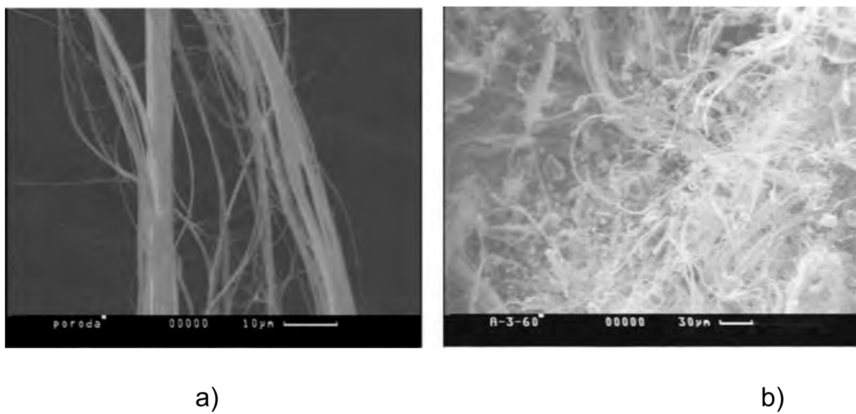


Fig.1: spectral analysis of the composition of chrysotile fiber

Chrysotile asbestos has a nonstandard crystalline structure consisting of the structural layers bounded with the silicon-oxygen grid on the inner side and the magnesium hydroxide grid on the outer side.

Due to the fact that the size of the inner mesh is smaller than the outer mesh, chrysotile asbestos fibers tend to curl into a cylinder with a silicon-oxygen layer on the inner side. The research of chrysotile nanotubes in a scanning electron microscope was conducted (Figure 2).



a) b)

Fig. 2: the structure of chrysotile asbestos
a) the structure of nanotubes b) the structure of asbestos fibers

The results of researches showed the presence of nanoscale thin rods (nanotubes). Nanotube of asbestos formed as a result of the formation of two lattices of MgO and SiO_2. Because of the difference of the elastic constants of SiO_2 and MgO lattices are twisted in defect-free tubes of a certain diameter.

3. Results & discussion

3.1 Researches the properties of cementing slurries

The exception influence of polymorphism on the properties of sulfur containing composites in which the sulfur is present in the thermodynamically stable state, at which excluded the destructive phenomenon, suggests efficacy nano-structured approach to modification of sulfur. The nanostructures constructed at nuclear and molecular level, generate the exclusive properties inherent in nano-layers, nano-crystal and nano-particles, connected with so-called dimensional effect.

Preparation and determination of cement slurry and pumping period determination was carried out in accordance with the requirements of [5] and the methodology described in [7]. Results are presented in Figure 3.

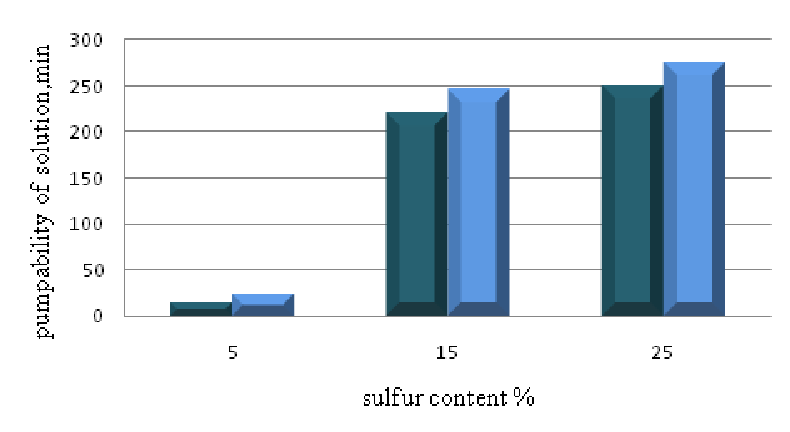


Fig.3: influence of composition of cementing solution on its pumpability

With increase in the content of the micronized sulfur the pumpability period of the cementing compositions will be extended for 54-77%.

An important characteristic of the insulating ability of cementing material is the strength of contact cement ring with a metal casing and rocks mined seam. Determination of permeability of cement stone and the assessment of its adhesion to the column (on the strength of contact with the bounding surfaces) were carried out in accordance with the procedures set forth in [8,9].Test of the solution and curing the samples were carried out by the regime: 1 h - temperatures up to 125 ° C, 1 h - holding at 125 ° C, 1 h - cooling to 75 ° C and exposure to 24 h at 75^0C. Results of determining the bond strength of the cement ring are presented in Figure 4. It is established, the increase in the content of the micronized sulfur initiated 5-9 multiple gain of durability of coupling of a cement ring with an upsetting column in comparison with control samples

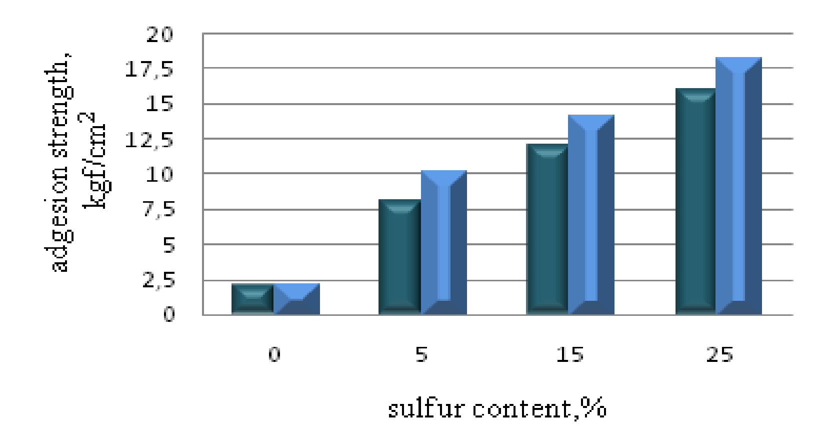


Fig.4: the dependence of the adhesive strength of the composition of the cement slurry

The study of the basic properties of cementing formulations was conducted in accordance with standard techniques [5, 7].

The basic technological properties of cement compositions comprising a basic binder and micronized sulfur was investigated. In order to optimize cement slurry the content of micronized sulfur was varied in the range of 10-30%. Results of the study of spreadability are presented on the graph (Figure 5). The introduction of 10-15% micronized sulfur generates improved spreadability mortar compositions respectively 12.6% relative to the base structure.

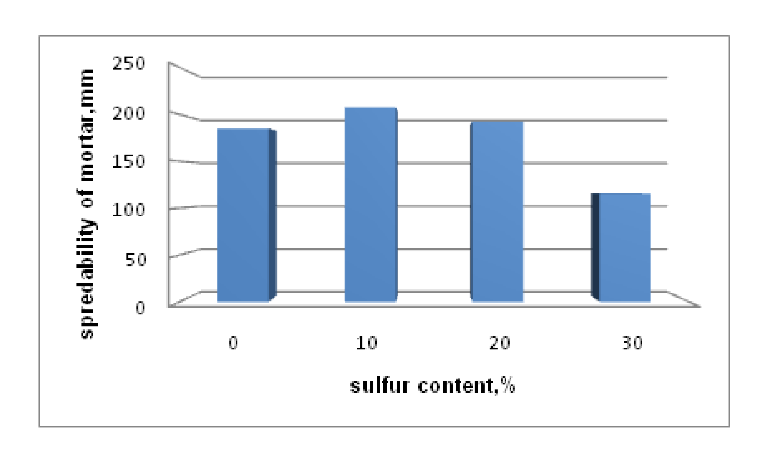


Fig.5: result of research of spreadability of mortar

The results of determining the strength characteristics are shown in Figures 6,7.

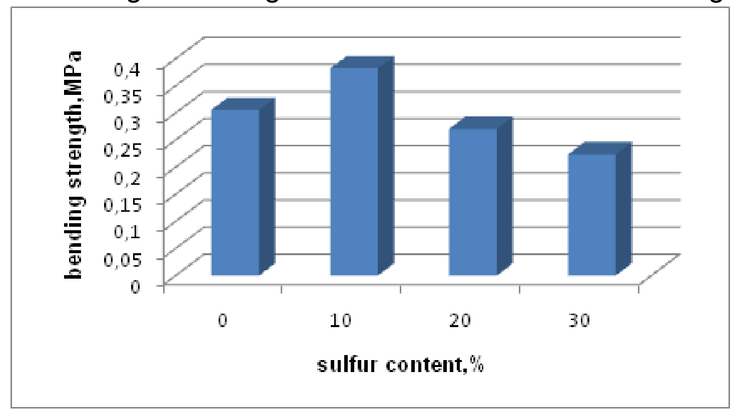


Fig.6: results of a study of the bending strength of cement slurries

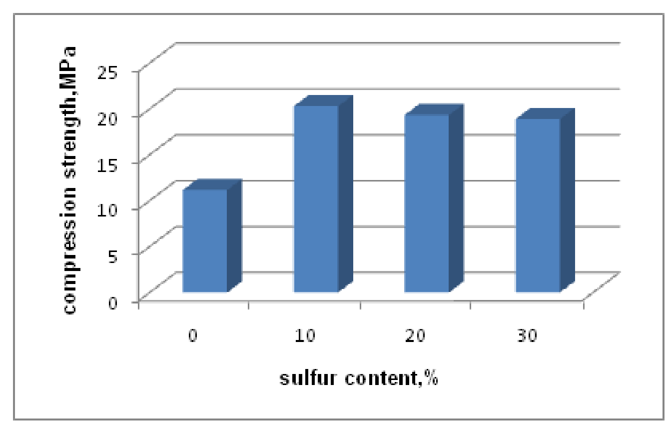


Fig.7: results of a study of the compressive strength of cement slurries

The strength of cement slurries at 10 -15% concentration of micronized sulfur provides 10-25% increase in the flexural strength and accordingly 70-80% increase in compressive strength

3.2. Optimization of cement slurry

The optimizing of the composition of cement slurry mixture was carried out by means of mathematical experiment planning [10]. As the optimized values was adopted the compression strength and bending strength. The percentage amount of sulfuric fillers and additives of asbestos fiber taken on the basis of preliminary search experiments. In this case, the design of the experiments for optimize the composition of the cement slurry of enhanced fracture toughness made on the plan of full factorial experiment. As variable X1 accepted percentage of sulfur filler,in the range of variation 5-15%, and as X2 the percentage of asbestos fibers in the range of variation of 0.3-0.9%. The resulting regression equation for compressive strength has the form:

$$\hat{Y}_c = 24,5 – 2,61X_{12} + 1,26X_1 – 0,71X_{22}. \qquad (1)$$

Similarly, the regression equation for the bending strength has form

$$\hat{Y}_b = 7,35 - 0,5X_{12} +0,53\cdot X_1-0,9X_{22} +0.53X_2. \qquad (2)$$

Response surface in the three-factor space are given in Figures 8 and 9.

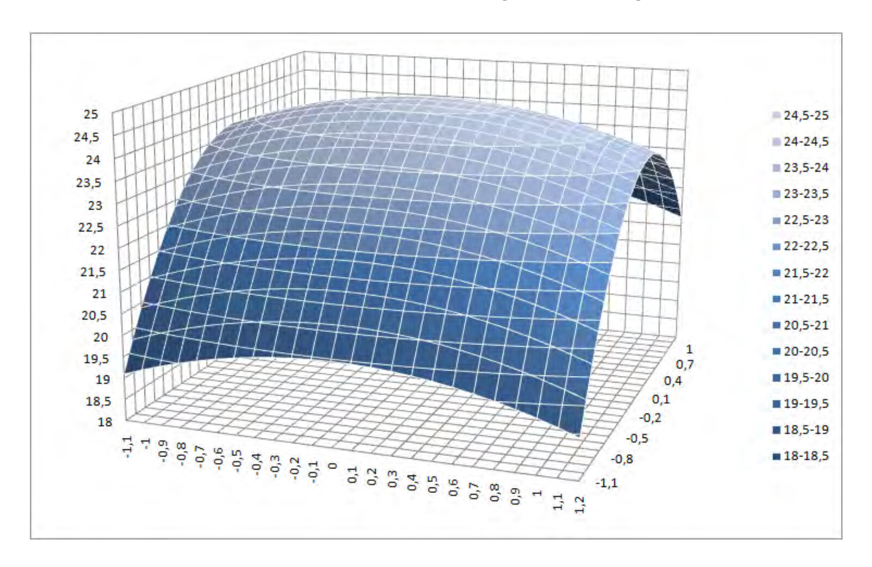


Fig. 8: response surface showing the dependence of the compressive strength from the content of sulfur filler and asbestos fiber

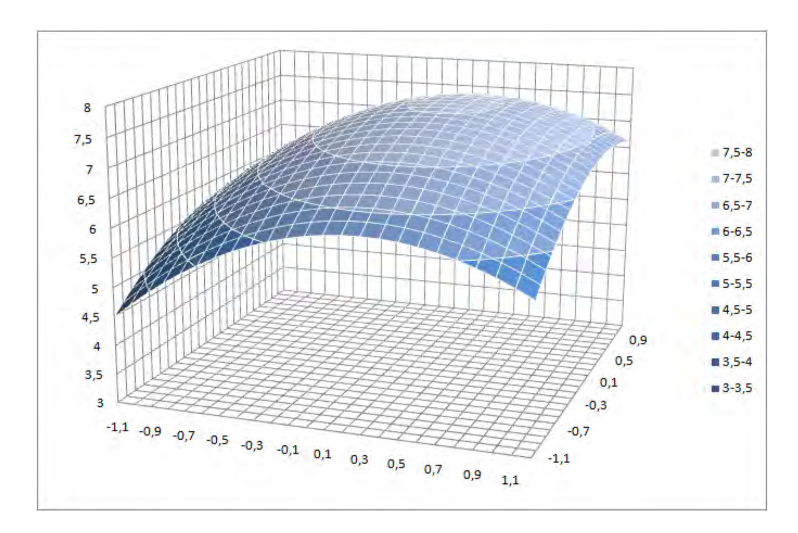


Fig.9: response surface showing the dependence of the bending strength from the content of sulfur filler and asbestos fiber

From Figure 8 shows that the optimal values are in the vicinity $\hat{Y}_c$ point (0.2, 0), which corresponds to 12% the sulfur filler content and 0.6% the asbestos fiber content. Preliminary experiments on search was assumed that the optimum would be located within 10% and 0.3%, respectively. From Figure 9 shows that the optimal values are in the vicinity $\hat{Y}_b$ point (0.5, 0.3), which corresponds to 13% the sulfur filler content and 0.7% the asbestos fiber content. Out of the optimized composition with the sulfur filler and additives asbestos fibers were manufactured standard samples and was tested for strength in compression and bending. The test results are shown in Figure 10.

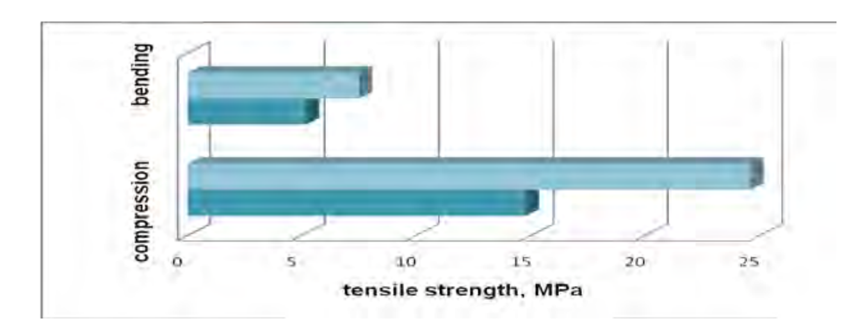
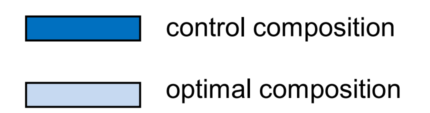


Fig.10: compressive & bending strength of cement slurry



control composition

optimal composition

Thus, by the method of mathematical planning of the experiment designed the optimal composition of cement slurry. The value of strength indicator of optimized composition is in higher than that of the composition which has been obtained as a result of experimental studies. The compressive strength increased more than 40% and the flexural strength by 30%.

4. Conclusions

Basic technological properties of cementing compositions that include basic binding and micronized sulfur have been investigated..

It was found that nano-structurization of sulfur guarantees a number of technological effects of cementing compositions.

Developed cementing material with an optimal ratio of components, compared with the known, is characterized by a 1.5-2-fold prolongation of pumpability, lack of permeability of cement stone and increased strength of its coupling with the casing.

It has been established that the increase in the content of the micronized sulfur initiated 5-9 multiple gain of durability of coupling of a cement ring with an upsetting column in comparison with control samples.

It was established that the co-administration of sulfur and asbestos fiber provides increased strength cement slurry compressive and flexural strength, which also guarantees the increase in fracture toughness by reducing shrinkage stresses.

The optimal compositions of cement slurry by co-administration of sulfur filler and asbestos fibers as reinforcing component are developed.

Thus, the analysis of the experimental data confirms the effectiveness of micronized modified cement slurry. It was found that micronization of sulfur ensures a number of technological effects of cement slurry, and optimal formulations, synthesized in resulting of nanostructured modifications, demonstrate a solution to improve operational reliability of oil and gas wells

References

[1] Redden, J.: *Advanced Fluid Systems Aim to Stabilize Well Bores, Minimize Nonproductivity Time* The American Oil & Gas Reporter 8 (1952)

[2] Kuksov, A.K.: *Improving the quality of cementing* / / Oil Industry 9 (1985)

[3] Karimov, N.H.: *Development of technology and application of expanding plugging materials for cementing deep wells in complex geological conditions* Ufa, 1986.

[4] Afanasyev, A.I.; Sitryukov, V.M.; Kislenko, N.N.: *The sulfur processing technology*. Moscow, 1993.

[5] GOST 26798.1-96 Cements. Test methods

[6] GOST 10178-85 Portlandcements & Blast-furnance cement

[7] Chubik,P.S.: *Workshop on plugging materials*. Tomsk, 1999.

[8] Danyushevskii, B.C.; Aliyev, P.M.; Tolstoy, I.F.: *Reference Guide to plugging materials*. Moscow, 1987

[9] Gazizov, H.E.; Malikov,E.L.: *Methods of determining the adhesion of the cement ring with the walls of the well*. Ufa, 2008.

[10] Voznesensky, V.A. et al.: *Computers & Optimization of Composite Materials*.Kiev,1989

Autors:

MS Evgeny Bovkunov evg.bov@gmail.com
LLP Kazgiproneftetrans
Raimbek ave,160A

050016 Almaty

Ph-D. Klara Abdrakhmanova klara.abd@gmail.com
Kazakh National Technical University
Satpaev str. 22

050013 Almaty

Khripacheva, I. S., Nekrasova, S. A.

Auswahl der Zusammensetzungen für Trockenmischungen

1. Einleitung

Grundlegenden physikalischen und mechanischen Eigenschaften Trockenmischungen sollte in der Planungsphase festgelegt werden. Trockenmischungen sollten eine höhere Leistungsspezifikationen haben, die mit rationale Misch vor allem vier Komponenten erreicht werden konnte: - Sand, pulverförmigen mineralische Stoffen , Bindemittel, und einer kleinen Menge von bis zu 5% Zusatzmittel. In den Trockenmischungen zur Bindung der Körner aus Füllstoff (Sand) muss solche Menge von Zement die in der Lage sein, um die gesamte Oberfläche zu bedecken, und auch um intergranularen Raum zu füllen.

2. Versuchsdurchführung/

2.1. Ausgangsmaterial

Da der ist ein System aus Mineralpartikeln jeder Größe und Form die Muster der Granulate in Form von Kugeln mit einem vorbestimmten Durchmesser betrachten werden. Bei der Berechnung Parameter der Trockenmischungen, können Sie das Prinzip von maximal dichte Packung der Teilchen im System zu verwenden.

Zunächst muss herausfinden, welche eine der wahrscheinlichsten Packung können in einer Ebene durchgeführt werden und sein ausreichend stabil [1-3]. Die Auswahl der Zusammensetzung kann in mehrere Stufen unterteilt werden [5]. Zunächst muss man die Eigenschaften der ursprünglichen Komponenten zu bestimmen, untersuchen ihre Korngrößen. Dann machen eine Mischung aus Zement mit dem pulverförmigen mineralische Stoffen (z.b. Sand mit der kleinsten Teilchengröße), um einen Bindemittel mit geringen Festigkeit zu erhalten (Sonderzement).

Zu dem Bindemittel gibt man Sandkörnern unterschiedlicher Größe, um Trockenmischungen für verschiedenen Arten von Arbeiten zu erhalten (Abb. 1).

In der Tabelle 1 sind Eigenschaften von Bestandteilen für Trockenmischungen, die für die Berechnung der Zusammensetzung gebraucht. Abhängig von der Korngröße des Zuschlagstoffe kann man berechnung verschiedene Arten von Trockenmischungen (Abb. 1).

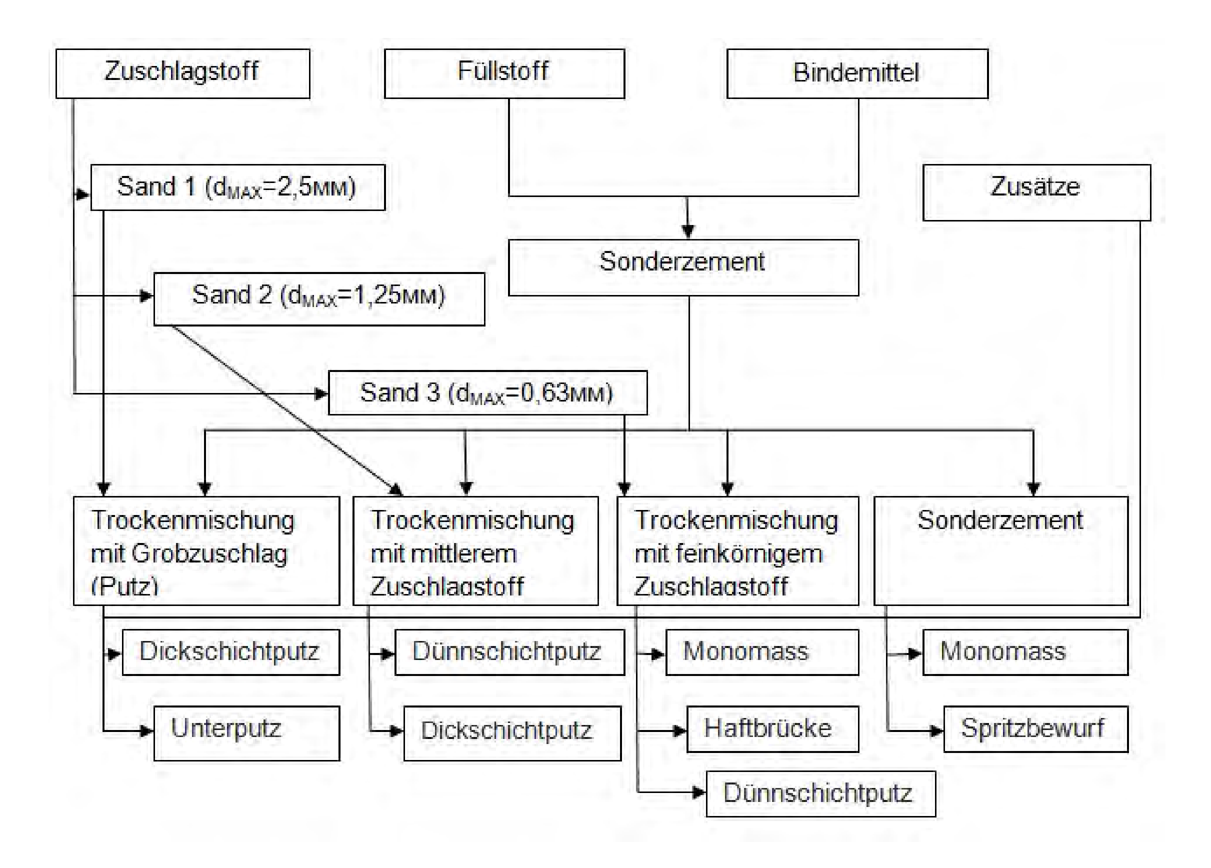


Abb.1: Arten von Putz und Zusammensetzungen

Tab.1:
Eigenschaften von Bestandteilen für Trockenmischungen

	Bestandteil	Überwiegende Korngröße, mm	Rohdichte, kg/m3	Schüttdichte , kg/l	Gesamtporosität, %
Zuschlagstoff	Sand 1	2,5	2500	1770	29,2
	Sand 2	1,25	2640	1430	45,8
	Sand 3	0,63	2780	1360	50,95
Füllstoff	Sand 4	0,014	2770	1320	52,3
Bindemittel	Zement CEM I 42.5	-	3100	1023	67

3. Ergebnisse und Diskussion

Wir berechnen die Zusammensetzung zu 1 Liter einer Mischung mit Zement und Sand 1 aus [4] :

$$Z = \rho z \cdot VGpS = 1{,}023 \cdot 0{,}292 = 0{,}299 kg$$

mit : ρz - Schüttdichte der Zement

VGpS - Gesamtporosität der Sand

In diesem Fall Zement hat seine Porosität: 1,023 – 0,67
0,299 – x

$$x = \frac{0,299 \cdot 0,67}{1,023} = 0,196 l$$

Dann Porosität der Sand ist: 0,292 - 0,196 = 0,096 l

Um die dichteste Packung der Teilchen in dem System kann das Zementgewicht erhöhen erhalten:

$$Z = \rho z \cdot VGpS = 1,023 \cdot 0,096 = 0,098 kg$$

Dann Porosität der Zement ist:

$$x = \frac{0,098 \cdot 0,67}{1,023} = 0,064 l$$

Zusammensetzung der Mischung ändert:

Sand – 1.77 kg
Zement – 0.299+0.098=0.397 kg

Ungefüllte Porosität der Sand ist: 0,292 - (0,196 + 0,064) = 0,032 l

In der Tabelle 2 zeigt die Zusammensetzung von 1 Liter trockenen Mischung.

Tab. 2:
Zusammensetzung von 1 Liter Mischung auf der Grundlage von Zement und Sand 1

Bestandteil	Masse, kg	Zusammensetzung, %
Sand 1	1,77	81,68
Zement	0,397	18,32
Summe	2,167	100

Somit ist es möglich, die Zusammensetzung zu 1 Liter der Mischung unter Verwendung von drei Arten von Sand (mit Zement und Sand 1, Sand 2, Sand 4) zu berechnen:

$$Z = \rho z \cdot VGpS = 1,023 \cdot 0,292 = 0,299 kg$$

In diesem Fall Zement hat seine Porosität: 1,023 – 0,67
0,299 – x

$$x = \frac{0,299 \cdot 0,67}{1,023} = 0,196 l$$

Dann Porosität der Sand 1 ist: 0,292 - 0,196 = 0,096 l

Zusammensetzung der Sand 2 ist: 1,43*0,096 = 0,137 kg.

Zusammensetzung der Sand 4 ist: 1,32*0,137= 0,181 kg.

Auf der Grundlage von Porosität der Sand 1 ist: 1.32 – 0.523
0.137 – x
x = 0.054 l

Ungefüllte Porosität der Sand 1 ist: 0,292 - (0,196 + 0,054) = 0,042 l

Um die dichteste Packung der Teilchen in dem System kann das Zementgewicht erhöhen erhalten:

$$Z = \rho z \cdot VGpS = 1{,}023 \cdot 0{,}042 = 0{,}043 kg$$

Dann Porosität der Zement ist:

$$x = \frac{0{,}043 \cdot 0{,}67}{1{,}023} = 0{,}028 l$$

Ungefüllte Porosität der Sand 1 ist: 0,292 - (0,196 + 0,054+0,028) = 0,014 l

In der Tabelle 3 zeigt die Zusammensetzung von 1 Liter trockenen Mischung mit drei Arten von Sand.

Tab. 3:
Zusammensetzung von 1 Liter Mischung auf der Grundlage von Zement und Sand 1, Sand 2, Sand 4

Bestandteil	Masse, kg	Zusammensetzung, %
Sand 1	1,77	72,2
Sand 2	0,137	5,6
Sand 4	0,181	7,41
Zement	0,356	14,57
Summe	2,444	100

In ähnlicher Weise wurden die Zusammensetzungen für Mischungen auf Basis von Sanden unterschiedlicher Größe berechnet. Sie sind in der Tabelle aufgelistet 3.
Schüttdichte und Gesamtporosität weitgehend durch die Form von Körner der Bestandteilen bestimmt. Einfluss der Partikelgrößenverteilung des Sandes auf der Packungsdichte kann auch durch die Änderung der Schüttdichte geschätzt werden [5].

Tab. 4:
Zusammensetzungen für Trockenmischungen

№ Variante	Bestandteil				Schüttdichte kg/m3
	Benennung		Masse, kg/l	Zusammensetzung, %	
1	Sand 1		1,77	82	2,16
	Zement		0,397	18	
2	Sand 2		1,43	70	2,05
	Zement		0,623	30	
3	Sand 3		1,36	66	2,04
	Zement		0,692	34	
4	Sand 4	Sonderzement	1,32	2,043	2,04
	Zement		0,715		
5	Sand 1		1,77	78	2,27
	Sand 4	Sonderzement	0,127		
	Zement		0,361		
6	Sand 2		1,43	65	2,21
	Sand 4	Sonderzement	0,201		
	Zement		0,566		
7	Sand 1		1,77	77	2,29
	Sand 2		0,137	5,06	
	Sand 4	Sonderzement	0,181	7,41	
	Zement		0,356	14,57	

4. Zusammenfassung

Als Ergebnis des Berechnungen erhielt Algorithmus und Zusammensetzungen von Komponenten verschiedener Größen für verschiedene Arten von Putz .. Verbesserung den Zusammensetzungen und technischen Eigenschaften ist durch die Einführung der modifizierende Zusätze möglich.

Literatur

[1] Шентяпин А.А. Султанов А.В. Принцыпы проектирования сухих отделочных смесей // Актуальные проблемы в строительстве. Образование. Наука. Практика: Материалы 59-й НТК СамГОСА. Самара, 2002
[2] Андрейченко Ю.Я., Волошинов Д.В., Юрова С.А. К вопросу расчета параметров случайной упаковки / СпбГТУ, 2002

[3] Лесовик В.С., Хахардин А.Н., Погорелов С.А. К методологии проектирования сухих строительных смесей // Изв. ВУЗов. Строительство. 2001. №2,3. С. 51-54
[4] Сухие смеси для отделочных и общестроительных работ: Монография / А.А. Шентяпин; Самарск. гос. арх-строит. ун-т. Самара, 2004. 119 с. ISBN 5-9585-0058-9
[5] Сухие строительные смеси: учебное пособие / С. А. Дергунов, С. А. Орехов; Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург: ОГУ, 2012. – 75 с.

Ansprechpartner

k.t.n/ Univ. Kazan Inna Sergeevna Khripacheva hripacheva@inbox.ru
MSTU namens G.I. Nosow
Lenina. 38
455000 Magnitogorsk Russland

Sivkov, S.; Potapova, E.; Zacharov, S.; Nazarov, D.

Plaster construction solutions with the complex mineral modifier Meta-Mix

Introduction

In recent years as a highly effective pozzolanic additive the increasing popularity in the world is received by a metakaolin [1-4]. Application of a metakaolin allows to replace part of a Portland cement in a composition of many knitting materials, to make high-quality dry mixes, solutions, concrete and other materials which production is almost impossible with microsrlica – plasters, fillings, the self-leveled mixes, etc.

Pozzolanic activity of a metakaolin is caused by its amorphous structure. In the hardening cement Ca^{2+} ions interact with a metakaolin with formation of hydrosilicates and hydroaluminates of calcium of various composition [5-8]. However high activity of a metakaolin is shown, as well as at all mineral additives, only after rather long period from the moment of addition of water and beginnings of process of hydration of cement. Meanwhile the construction mortar used in thin layer compositions – the leveling compositions, tiled glues, the self-spreading floors, – have to provide necessary technological properties for rather short period of hardening. Hydration of construction mortar during more distant period is difficult, as the entered water is removed from structure of material owing to a capillary suction the porous basis or evaporations. Development of methods of acceleration of manifestation of hydraulic properties active mineral additives is extremely interesting and actual task.

The Metarus company developed a way of increase of hydraulic activity of a metakaolin by its modification not by organic salts. The company lets out some complex mineral additives for dry construction mixes on the basis of the modified metakaolin under the general name of MetaMix.

Experimental program

Raw Materials

Investigated influence of an additive of MetaMix on the basis of the modified metakaolin on properties of various leveling compositions. Traditional compoundings (tab. 1-3) of plaster and spackelling compounds were taken.

Research methods

Adhesion of mortar to concrete, strength characteristics and water absorption of solution measured by standard techniques (in accordance with GOST 28013-98 and GOST 31356-2007).

Optimization of composition of front filling

A number of requirements is imposed to front fillings. On the one hand, their technological effectiveness (workability) that is reached by use of lime and enough powdery components is important. On the other hand, crack resistance of these

materials is important. It demands use of limited amount of cement and powdery components in general. Thus, despite the lowered dosage knitting, filling has to possess sufficient adhesion to the basis, durability and weatherability on a facade, and also not to allocate vysol for a surface and to be characterized by low water absorption. For achievement of above-mentioned requirements in compoundings of front fillings usually use hydrophobic redispergiruyemy powders (RPP) which application in many respects and defines the increased prime cost of the received mixes.

Investigated three compoundings of filling: without RPP (the control – composition K), with 1% of RPP (composition 1) and from 0,5% of RPP with addition of 1,5% of the MetaMix modifier (composition 2) (tab. 1).

Table 1
Composition of a compounding finish dry-mix ready

Component	The content of components for composition, %		
	K	1	2
Portland cement CEM I 42,5 N, Holcim Rus, Kolomna	25		
Lime extinguished	5		
Mineral powder MP-1, 80 мкм	5		
Sand quartz 0,1-0,5 мм, Ramenskiy	64,54	63,54	62,54
Vinnapas 5518 H	-	1,0	0,5
Meta Mix	-	-	1,5
Mecellose FMC 2070	0,2		
Arbocel PWC 500	0,2		
Berolan ST 801	0,04		
Esapon 1850 C	0,02		
Water	275 g/kg	270 g/kg	275 g/kg

The carried-out tests showed lack of cracks for all compositions. Introduction to a compounding of both redispergiruyemy powder, and its mix with the MetaMix modifier increase adhesion of mortar to concrete practically by 3 times (fig. 1). Thus application of RPP together with MetaMix (composition 2) allows to increase sharply durability of mortar and to reduce its water absorption. It can be explained with the pozzolanic reaction proceeding at interaction of the mineral modifier of Metamix with extinguished lime. Thus, replacement of part of redispergiruyemy powder by the modifier of Metamix in front filling allows to reduce considerably prime cost of mix (due to reduction of quantity of a polymeric additive) and at the same time to improve its main characteristics.

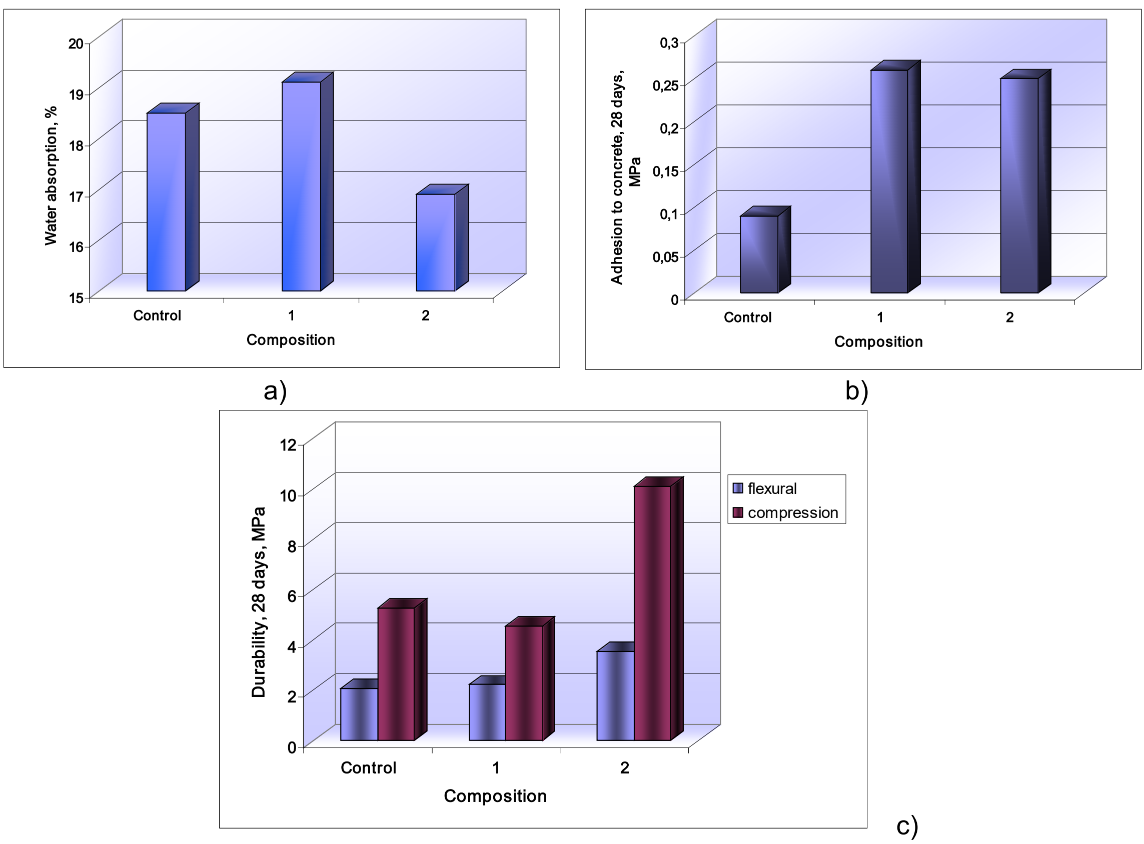


Figure 1
Properties of front filling: a – water absorption on weight; b – adhesion to concrete (28 days); c – durability at compression and a flexural (28 days)

Cement and limy plaster

Compositions of cement and limy plaster are given in tab. 2. The compounding is characterized by smaller amount of cement. As plaster structures usually possess low durability, requirements to adhesion to the basis in these structures aren't less important, than in compositions of front filling.

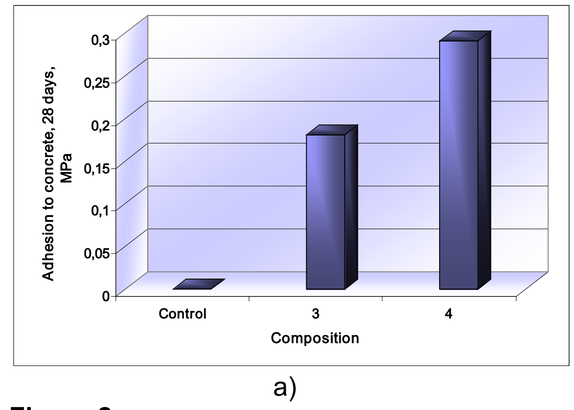
Tests of three compoundings are carried out: without adhesion modifier (K*), from 0,5% of RPP (composition 3) and from 1,2% of "Metamix" (composition 4).

Cement and limy plaster a crack resistence – tests showed lack of cracks in all structures. The control composition doesn't possess adhesion to a concrete surface (to fig. 2 - a). On the contrary, introduction of RPP (composition 3) and "Metamix" (composition 4) leads to adhesion growth. And adhesion to a surface of concrete of composition with Metamiks was 1,5 times higher, than with RPP, at the smaller cost of the modifier. Thus durability of all three compoundings appeared approximately at one level (± 5%) (fig. 2-b).

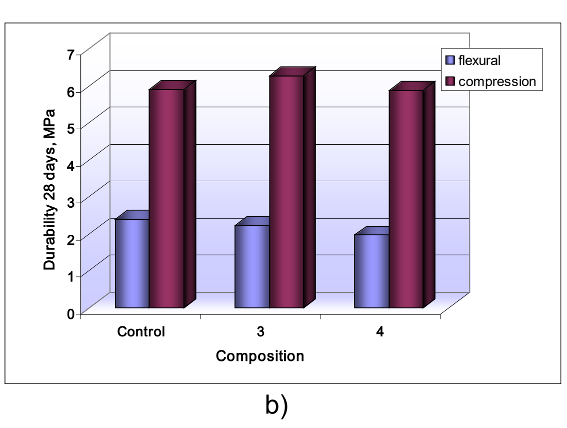
The carried-out tests showed possibility of increase of resistance of plaster to a vysoloobrazovaniye (at decrease in its prime cost) and at improvement of its characteristics due to replacement of redispergiruyemy powder by the modifier of Metamix.

Table 2
Composition of a compounding of cement and limy plaster

Component	The content of components for composition, %		
	K*	3	4
Portland cement CEM I 42,5 N, Holcim Rus, Kolomna	20		
Lime extinguished	5		
Mineral powder MP-1, 80 мкм	3		
Sand quartz 0,1-0,5 мм, Ramenskiy	71,85	71,35	70,65
Vinnapas 5518 H	-	0,5	-
Meta Mix	-	-	1,2
Tylose MH 60010 P4	0,1		
Berolan ST 801	0,02		
Esapon 1214	0,03		
Water	205 g/kg	205 g/kg	210 g/kg



a)



b)

Figure 2
Properties of cement and limy plaster: a – adhesion to concrete (28 days); b – durability at compression and a flexural (28 days)

Decorative front plaster

For decorative front materials it is important as durability, which depends from durability of structure and its adhesion to the basis, and also decorative effect preservation, including, resistance to a vysoloobrazovaniye which can be estimated indirectly through water absorption.

For tests two compoundings of plaster were taken: without pigment (composition 5 and 5_1) and with a pigment (composition 6 and 6_1). Each compounding tested with the

modifier of Metamix (composition 5_1 and 6_1 and without it (composition 5 and 6) (tab. 3).

Table 3
Composition of a compounding of decorative front plaster

Component	The content of components for composition, %			
	5	5-1	6	6-1
White Portland cement	20			
Hydrated lime	3			
Marble, fraction 1,0-1,5 мм	50			
Marble powder 100 мкм	6			
Sand, fraction 0,1-0,5 мм	19,6	16,4	19,1	18,9
Vinnapas 4042 H	1,2			
Tylose MHS 15002 P6	0,2			
BayFerrox 318 M	-	0,2	-	0,2
Meta Mix	-	-	0,5	0,5
Water	19,5			

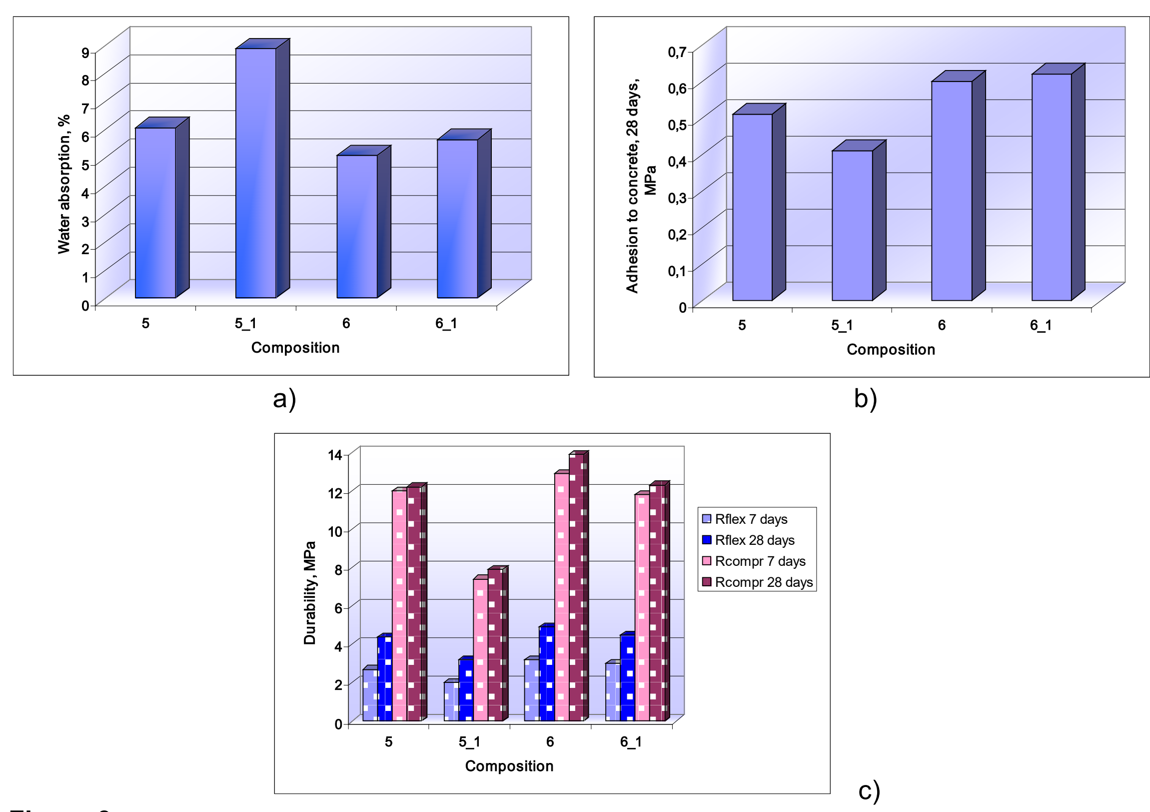


Figure 3
Properties of decorative front plaster: a – water absorption on weight; b – adhesion to concrete (28 days); c – durability at compression and a flexural (28 days)

Addition in a compounding of a pigment leads to decrease in all characteristics of mortar (reduces durability and adhesion to a concrete surface, increases water absorption) (fig. 3). Addition of Metamiks allows not only to raise considerably all above characteristics of mortar , but also to make the recipe less susceptible to introduction of a pigment (characteristics of the composition 6_1 containing Metamix are practically not inferior to characteristics of similar mortar without pigment of composition 5).

Conclusions

Use of the Metamix modifier as a part of compoundings of cement and limy plasters and hard putties provides decrease in water absorption of solutions and at the same time significantly increases their durability and adhesion to concrete. Resistance dry mixes to formation of wall saltpetre increases. Prime cost of dry mix due to reduction of an expense of expensive functional additives, in particular the redispersible polymeric powder decreases. Thanks to it, it can effectively be applied in compoundings of finishing dry mixes to increase of their resistance to a vysoloobrazovaniye without deterioration of other characteristics of mix.

References

[1] Brikov, A.S.: *Metakaolin*, Cement and its application 4 (2012), P. 36-40

[2] Hela, P.; Zak, I.: Sedlmayer, M. *Use of a metakaolin as cement substitute in extralight heat-insulating plaster*, Cement and its application 4 (2012), P. 66-69

[3] Zacharov, S.A.; Kalachik, B. S.: *Highly active metakaolin – the modern mineral modifier of cement systems*, Construction Materials 5 (2007), pp. 2-3

[4[Korneev, V.I.; Brikov A.S.: *Prospects of development of the all-construction binder substance. Geopolymers and their distinctive features*, 2 (2010), pp. 51-55

[5] Horab, H.Y.; Ahmed, H.E.H.; Tavfic, A.: *Application of a metakaolin as cement substitute*, Cement and its application 6 (2011), pp. 86-89

[6] Siddique, R.; Klaus J.: *Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: (a review)*, Applied Clay Science 43 (2009) 3–4, pp. 392–400

[7] Ding, J.T.; Li, Z.J.: *Effects of metakaolin and silica fume on properties of concrete*, ACI Materials Journal 99 (2002) 4, pp. 393-398

[8] Ramlochan, T.; Thomas, M.; Gruber, K.A.: *The effect of metakaolin on alkalisilica reaction in concrete*. Cement and Concrete Research, 30 (2000) 3, pp. 339-344

Autors:

Head of Department Sergey P. Sivkov sivkov@rctu.ru
Prof. Dr. –Ing. habil Ekaterina N. Potapova 55pen@mail.ru
RCTU names D.I.Mendeleev
ul. Gerojew Panfilowzew 20, korp.1, str.4
125480, Moskau

Sergey A. Zakharov, SAZ@MetaRus.com
chief technologist, OOO MetaRus
ul. Privilnay 2, korp. 5, Moskau

Dmitry V. Nazarov, dmitry.v.nazarov@gmail.com
business development manager,
Henan TS Chemical Industry

Taranenkova, V.

New walling materials on the base of dolomite binder

Indroduction

Building materials on the base of magnesia binders (magnolites) are characterized with the following useful properties:

- high mechanical compressive strength at the initial hardening time, flexural strength is 3-5 times as large as one for ordinary concretes;
- fire resistance – massive constructions from magnolite withstand fire of 5 class without not only material destruction but also any carcinogenic substances giving off;
- low dielectric permittivity and electrical conduction – magnolite constructions are used for electromagnetic radiation protection and their surfaces are not electrolyzed, and, as a consequence, sparks do not arise;
- weather resistance, resistance to attack by oils, petroleum products and salts;
- fungus resistance and bactericide properties;
- decorative properties – possibility to imitate various natural materials;
- health benefits – bischofite being used for addition to a caustic dolomite gives off typical seawater trace elements to the environment.

Characteristic property of magnesia binders in comparison with traditional ones is addition of magnesium chloride solutions (but not water) to caustic magnesite or dolomite. It should be noted that relatively low expenditures for firing (unlike lime and Portland cement production) are obvious merit of using magnesite and dolomite. For example, burning temperature of caustic dolomite is twice as small as one of Portland cement clinker – 700 °C and 1400 °C, respectively. However, magnesite deposits are unavailable in Ukraine. But dolomite – inexpensive and wide-spread mineral – can be used as an alternative magnesite. Total reserves of dolomite deposits in Ukraine are 670 millions tons [1].

Magnesium chloride solution is used for mixing magnesia binders. In our opinion substitution of crystalline magnesium chloride by brine of natural mineral bischofite $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ will allow to reduce the binder cost considerably. In Ukraine there are perspective resources of bischofite raw ore in Chernigov region (deposit "Novopodolskoje") – about 1171,7 millions tons. But despite availability of great raw reserves the magnesia binders are not applied widely in our country yet [2].

Nowadays a great attention is paid to development of technology for a new kind of walling materials – dolomite brick. Given technology takes advantage over calcium-silicate and clinker brick production because of one does not require considerable energy costs for autoclave treatment or firing. Moreover, glass-magnesia wallboards and wall panels gain in popularity in modern civil engineering. Unfortunately, mentioned above materials are not available on Ukrainian market of building materials in spite of favorable production prospects. This fact results from unavailability of domestic research developments in considered field.

Taking into consideration all mentioned above our study deals with the new compositions of dolomite brick as well as samples of glass-dolomite wallboards on the

base developed water-resistant dolomite binder. Besides, for the first time the possibility of using the finely ground limestone as a filler for dolomite brick has been investigated.

Samples and Experimental Procedure

For obtaining caustic binder the natural dolomite of PLC "Dokuchaevsky flux-dolomite integrated plant" (Dokuchaevsk, Ukraine) was used in our research. The plant mines largest in Europe deposit "Yelenovskoje" as well as limestones and dolomites of deposit "Stylskoje". Output of the plant is about 7,6 millions tons per annum. Chemical composition of dolomite being used (in wt. %): CaO – 34,40; MgO – 17,60; SiO_2 – 0,77; Al_2O_3 – 0,50; Fe_2O_3 – 0,29; ignition loss – 44,9-45,7.

For addition to caustic dolomite the natural brine of mineral bischofite (PLC "Mineral") with density 1,20 g/cm^3 was applied. PLC "Mineral" mining deposit "Novopodolskoje" (Chernigov region, Ukraine) can produce up to 10 thousands tons of natural bischofite brine per month. Content of basic components in bischofite is (in wt. %): $MgCl_2$ – 36,20; $CaSO_4$ – 0,05; KCl – 0,31; NaCl – 0,59.

As admixture improving the water-resistance of dolomite binder the dehydrated and condensed superphosphate (PLC "Sumychimprom", Sumy, Ukraine) – product of thermal treatment of simple or double superphosphate at 225-280 °C for 3-4h – was used. It is known that under conditions of rehydration and hydrolysis process of condensed phosphates the products of their hydrolysis interacts with caustic dolomite forming water-insoluble compounds [3].

The following materials listed below were applied as fillers for dolomite bricks:
1) Quartz sand (deposit "Izjumskoe", Kharkov region, Ukraine) with fineness ratio 1,93÷1,95. Granulometric composition of the sand is presented in Table 1.

Table 1
Weighted average granulometric composition of Izjumsky quartz sand

Size fraction, mm	2,2-1,2	1,2-0,6	0,6-0,3	0,3-0,15	<0,05
Content, %	0,03	15,81	2,75	72,81	8,6

2) Standard sand for tests of Kharkov pilot-production cement plant [4]. Content in the sand (wt. %): SiO_2 – no less than 96; clay, silt and dust impurities – no more than 1. Fraction content in the sand is given in Table 2.

Table 2
Weighted average granulometric composition of standard sand for tests

Size fraction, mm	2,2-1,2	1,2-0,6	0,6-0,3	<0,15
Content, %	20	50	15	Rest

3) Raw dolomite sand of size fraction < 0,6 mm (deposit “Yelenovskoje”). Chemical composition of the dolomite is given above.

4) Yevpatorian limestone of size fractions < 0,6 mm and 0,6-1,2 mm. Chemical composition of the limestone is presented in Table 3.

Table 3
Chemical composition of Yevpatorian limestone

Chemical composition, wt. %							
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Rest	Ignition loss
2,46	0,71	0,85	52,6	0,83	0,21	0,28	42,06

As a filler for glass-dolomite wallboards a sawdust – woodworking waste of coniferous trees – is used in our research. Moisture content in the sawdust is 7 wt. % - given value complies with requirements for fillers being used for building materials. Sawdust has fibrous structure. Particle size of sawdust is: minimum – 0,21 mm; maximum – 0,84 mm; prevailing – from 0,42 mm to 0,84 mm.

To obtain caustic binder the grinded natural dolomite was fired in an electric furnace at 700 °C for 2 h. On the base of caustic dolomite, brine of natural bischofite and thermal treated superphosphate the water-resistant dolomite binder has been obtained [3]. Developed binder is characterized with the following properties: water-cement ratio – 0,40; setting time – initial set 4 h, final set 4 h 30 min; compressive strength after 1 day of hardening is equal to 59 MPa, after 3 days – 77 MPa, after 28 days – 90 MPa; water-resistance coefficient is equal to 0,94.

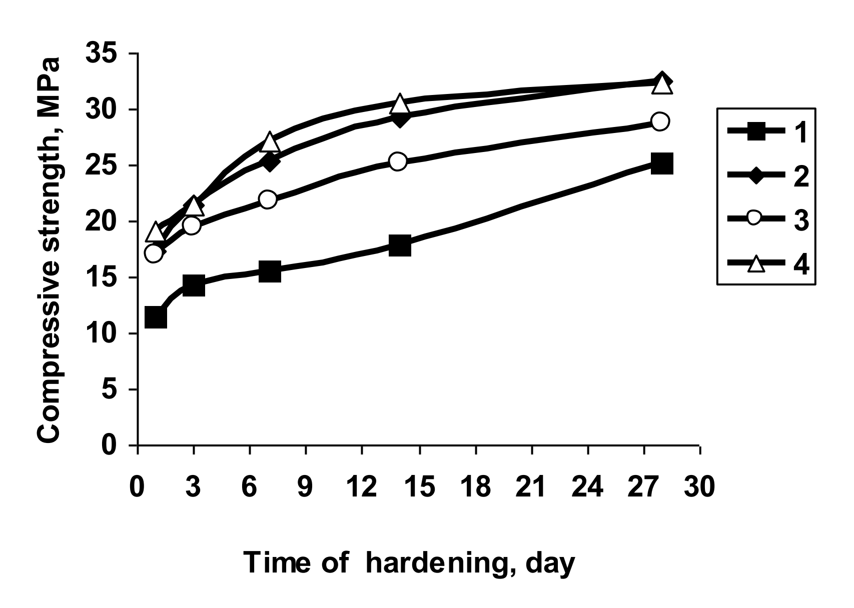
Using obtained water-resistant dolomite binder and various fillers the samples-cubes (the dimensions of samples were 2,4×2,4×2,4 cm overall) were pressed under load 25 MPa (molding-moisture content - 8 wt. %). Samples of dolomite bricks were examined in accordance with [5]. Besides ones were saturated by water for 48 h, and then were subjected cyclic freezing and thawing (-15; +20 °C). Water absorption and freeze resistance of dolomite bricks as well as shrinking and swelling deformations of glass-dolomite wallboards were determined according to standard techniques [5, 6].

Dolomite bricks on the base of water-resistant dolomite binder

For determining the optimum binder-filler ratio in the dolomite brick mixture the samples on the base of water-resistant dolomite binder and standard sand for tests were prepared. The results of physical and mechanical tests are shown in Fig. 1. From results of studies it is revealed that optimum brick mixture, which allows to save binder and obtain high-strength material simultaneously, contains 30 wt. % of binder and 70 wt. of % filler.

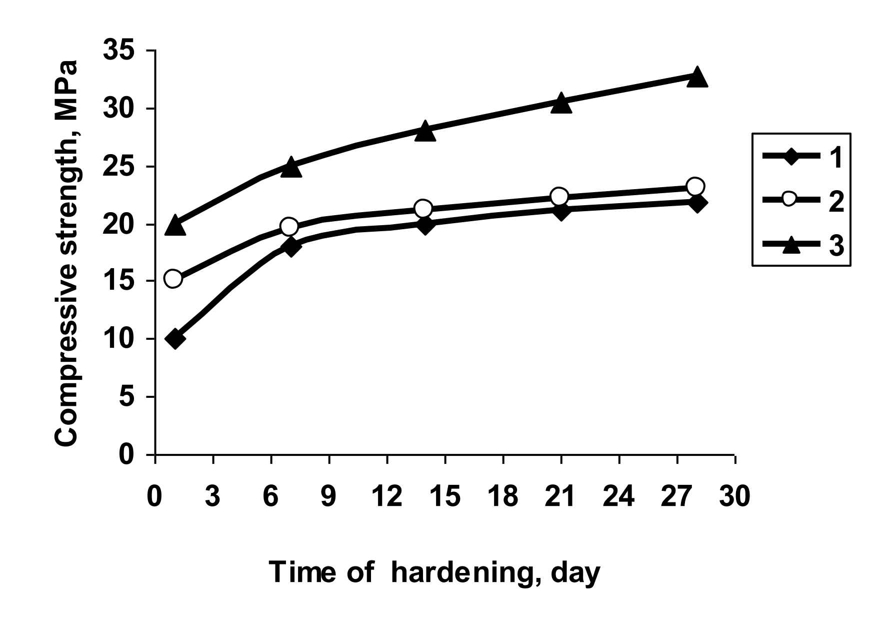
To study influence of size fraction composition of filler on dolomite brick strength the samples based on the following fillers were prepared: 1 - Izjumsky quartz sand containing about 84 wt. % of size fraction < 0,6 mm; 2 - Yevpatorian limestone of size

fraction < 0,6 mm; 3 - Yevpatorian limestone of size fraction 0,6-1,2 mm. The results of investigations are presented in Fig. 2.



1 - dolomite binder 20 wt. %, filler 80 wt. %; 2 - dolomite binder 30 wt. %, filler 70 wt. %; 3 - dolomite binder 40 wt. %, filler 60 wt. %; 4 - dolomite binder 50 wt. %, filler 50 wt. %.

Figure 1
Influence of binder-filler ratio on the compressive strength of dolomite brick



1 - Izjumsky quartz sand (size fraction < 0,6);
2 - Yevpatorian limestone (size fraction < 0,6);
3 - Yevpatorian limestone (size fraction 0,6-1,2 mm).

Figure 2
Time history of dolomite brick strength in depending on size fraction of filler

Analysis of obtained results indicates that optimum size fraction of filler is 0,6 – 1,2 mm. It is revealed that strengthening rate of dolomite brick is quite high and after 1 day of hardening the compressive strength is equal to 10-20 MPa. Thus, finished products can be dispatched in stock-room at the initial hardening times.

Taking into consideration above mentioned investigations a number of new compositions of dolomite brick based on water-resistant dolomite binder and various fillers has been developed. It should be noted that for the first time the possibility of using the finely ground limestone as a filler for dolomite brick has been studied. The results of physical and mechanical tests of dolomite brick samples are given in Table 4.

Table 4
Physical and mechanical tests of dolomite bricks

Kind of filler		Compressive strength, MPa after hardening		
		3 days	7 days	28 days
1	Izjumsky quartz sand	14,0	18,0	21,8
2	Standard sand for tests	21,4	25,3	32,5
3	Raw dolomite sand	16,2	19,5	23,0
4	Yevpatorian limestone	25,0	26,0	32,7

It is determined that obtained dolomite bricks are characterized with high compressive strength (in depending on kind of filler) – 14-25 MPa and 22-33 MPa after 3 days and 28 days of hardening, respectively. From the results obtained it is concluded that dolomite bricks containing the standard sand for tests or Yevpatorian limestone as a filler have the best strength properties.

According to standard techniques the water absorption, accessible porosity and average density of dolomite bricks samples were ascertained. The results of investigations are presented in Table 5.

It is determined that water absorption of dolomite bricks is within limits 11,57 – 13,14 %. Quite high water absorption of samples based on dolomite sand (18,08 %) can be explained by granulometric composition homogeneity which does not provide dense packing of filler particles. It should be emphasized that water absorption of optimum dolomite brick compositions is close to one of calcium-silicate brick. However, water absorption of dolomite brick hardening under normal conditions is quite less in comparison with calcium-silicate brick obtained by autoclave treatment. This fact results from more dense structure of dolomite brick - average density is within the range 1,83 – 1,97 g/cm^3. It is revealed that all of dolomite bricks samples have withstood 30 freezing-thawing cycles (-15; +20 °C) without destruction and salting-out on the surface of ones.

Table 5
Investigation of water absorption, accessible porosity and average density of dolomite bricks samples

Sample	m_0 - dry sample mass, g	m_1 – mass of sample saturated by water, g	m_2 - mass of sample saturated by water, weighted in water g	Water absorption $W = \frac{(m_1 - m_0)}{m_0} 100\%$	Average density, g/cm^3 $\rho_m = \frac{(m_0 \times \rho_ж)}{(m_1 - m_2)}$	Accessible porosity $П_0 = \frac{(m_1 - m_0)}{(m_1 - m_2)} 100\%$
1	24,2	27,0	14,7	11,57	1,97	22,76
2	27,4	31,0	16,7	13,14	1,92	25,17
3	26,0	30,7	16,5	18,08	1,83	33,10
4	29,7	33,5	18,2	12,80	1,94	24,84

Thus, obtained dolomite bricks are characterized with high service properties and due to light colour can be applied as decorative materials through addition of various pigments in brick mixture.

Glass-dolomite wallboards

Caustic dolomite is a prospective material for obtaining such modern building products as glass-dolomite wallboards. Given wallboards can be made from binder, filler and polymer or glass fiber reinforcing fabric. The samples of glass-dolomite wallboards consisting of water-resistant dolomite binder, sawdust and glass fiber reinforcing fabric were moulded by vibrocompacting. Dolomite binder-sawdust relation was equal 1 to 1,5 (by volume). Main technical characteristics of glass-dolomite wallboards are given in Table 6.

Table 6
Technical characteristics of glass-dolomite wallboards

Characteristic	Values
Chemical composition	Magnesium oxide, magnesium chloride, calcium carbonate, superphosphate, sawdust, glass fiber reinforcing fabric
Flexural strength of dry wallboards	15 MPa
Flexural strength of wet wallboards	22 MPa
Swelling in the water	0,05 %
Humidity resistance	Wallboards are not deformed and softened under water curing

Thus, some characteristics of developed dolomite wallboards out-perform ones of gypsum wallboards being used widely in civil engineering. Dolomite wallboards due to

high flexural strength, humidity resistance and fire resistance can be used for curved surface finishing, walls and partitions, base for floors, etc.

Conclusions

As a result of our studies the new compositions of dolomite brick as well as samples of glass-dolomite wallboards on the base developed water-resistant dolomite binder have been obtained. For the first time the possibility of using the finely ground limestone as filler for dolomite brick has been investigated. It is ascertained that dolomite brick samples are characterized with: compressive strength (in depending on the kind of filler) is equal to 22 – 33 MPa; water absorption 11,6 – 13,1 %. Besides, all of samples have withstood 30 freezing-thawing cycles without destruction and salting-out on the surface of ones. Developed materials take advantage over calcium-silicate and clinker brick productions because of ones do not require considerable energy costs for autoclave treatment or firing.

It is determined that flexural strength of dry glass-dolomite wallboards samples is equal to 15 MPa, for wet ones – 22 MPa, respectively. Obtained glass-dolomite wallboards are water-resistant and not deformed under water curing.

Thus, new walling materials characterized by high service properties and can be used for modern civil engineering.

References

[1] *Review of dolomite market in CIS and prediction of its development under crisis conditions.* InfoMain Moscow, May 2009

[2] Taranenkova, V.V.; Shabanova, G.N.; Smal, A.L.; Kuzmenkov, E.D.: *Prospective of magnesium binder obtaining on the base of mineral reserves of Ukraine*, Proceedings of the International Scientific and Technical Conference “ The Latest Achievements in the Field of Import Substitution in the Chemical Industry and Production of Building Materials”, BGTU Minsk, 2012, Part 1, P. 31-34

[3] Taranenkova, V.: *Influence of inorganic admixtures on service properties of magnesium oxychloride cement*, 18. Internationale Baustofftagung (Ibausil), Weimar 2012, Tagungsbericht, Band 1, S. 831-838

[4] State Standard of Ukraine B V.2.7-189:2009: *Building Materials. Standard Sand for Cement Tests. Specifications*

[5] State Standard of Ukraine B V.2.7-80:2008. *Building Materials. Brick and Calcium-Silicate Stones. Specifications*

[6] Butt, J. M.; Timashev, V. V.: *Practical Work on Chemical Technology of Binders*, Vyshaya shkola Moscow, 1973

Author:

Dr. Tech. Sc. Viktoriia Taranenkova taranenkova@ukr.net
National Technical University
“Kharkov Polytechnic Institute”
Frunze Str., 21
Kharkov 61002 Ukraine

Trykoz, L., Rachkovskiy, A., Savchuk, V.

Untersuchungen der Verbundwerkstoffe aus Böden und Bioschlamm bei biologischer Reinigung

1. Einleitung

Zur Zeit gibt es eine bestimmte Erfahrung von der Verbesserung der Baugrundeigenschaften für ihre weitere Nutzung durch den Einsatz organischer oder anorganischer Bindemittel. Aus wirtschaftlichen Einstellungen heraus werden Materialkomposite auf Grund von Böden mit einem minimalen Gebrauch von teuren Bindemitteln und Zuschlagsstoffen eine breite Benutzung in der Baupraxis haben. Der Hauptteil dieser Komposite besteht dabei aus verschiedenen Industrieabfällen. Einer von diesen Abfällen ist der Bioschlamm der Betriebe biologischer Reinigung. Diese Abfallverwertung ist jetzt ein sehr aktuelles Problem in Großstädten.

Eine wichtige Rolle spielt sogenannte Erdstoffstabilisierung. Das ist chemische oder physikalische Veränderung für die Verbesserung physikalischer Eigenschaften Erdstoffes. Je nach der Bearbeitungstechnik unterscheidet man zwei Richtungen:

1) chemische Aufpressbefestigung, wo die Reaktionsstoffe in Art von Lösung oder Gas in den natürlichen Baugrund ohne dessen Zerstörungen eingeführt werden;
2) Baugrundbefestigung durch die Bohrgarnitur, die mit der Zerstörung der natürlichen Erdstoffstruktur durch mechanische Vermischung mit einem Bindemittel oder anderen Reaktionsstoffen ausgeführt wird.

Die Benutzung des bekannten Zementmörtels und seiner Kombinationen mit traditionellen chemischen und anorganischen Zusätzen können oft keine guten Ergebnisse bei der Erdstoffbefestigung sicherstellen. Bei einer solchen Baugrundbehandlung sind die Benutzung der unkonventionellen Stoffe, darunter auch Industrieabfälle, und der Ersatz von Zementarten höherer Selbstkosten bis 90% sehr aktuell. Auf den Eisenbahnen, nach den Daten [1], wird das Zerstäuben von Bitumenemulsion, sulfatische Harzseife, Baumwollgoudron, Tallöl, Fettasphaltöl, Stearin, Soapstock, schweres Erdöl u.a. gebraucht. Künstliche Grundbefestigung durch die Bearbeitung mit den Kunstharzen kommt immer häufiger in verschiedenen Arten vom Bauwesen zur Anwendung [2]. Chemische Grundbefestigung bei der Sanierung des Erdkörpers auf den lockeren Strecken ist von großem Interesse. Diese Maßnahme ermöglicht, eine Reihe von teuren, schwierigen und aufwendigen Arbeitsvorgängen zu vermeiden, die die Pausen im Eisenbahnbetrieb hervorrufen können. Technologisch kann die Einführung des chemischen Reagens in den Boden durch die Vermischung, Begießen oder Auspressen ausgeführt werden [3].

2. Versuchsdurchführung
2.1. Ausgangsmaterial

Nach der Analyse der Vorderuntersuchungen von der Baugrundstabilisierung und der Auswahl des Reaktionsstoffes kann man auswerten, dass die heute bestehenden Methoden noch nicht genug effizient sind. Die Ursachen der ungenügenden Effektivität sind Schwierigkeiten bei der Anzahlbestimmung des Reaktions- oder Zusatzstoffes, die Auswahl einer Zumeßart, einer Bodenbehandlung und die Kompliziertheit der

Vorgänge auf der Oberfläche der Tonbodenteilchen [4]. Einen wesentlichen Einfluss auf das Ergebnis der Bodenstabilisierung üben relative Feuchtigkeit, Plastizitätszahl, Siebfaktor, Porosität, Zerkleinerungsverhältnis aus [5, 6, 7]. Abhängig von diesen Werten werden die Reaktions- oder Zusatzstoffe und deren Optimalwerte festgestellt. Die Anzahl dieser Zusatzstoffe wird innerhalb der Grenzen von 25 bis 50% bestimmt [8].

Die Erhöhung der Festigkeitseigenschaften des Baugrundes, seine optimale Dosierung und die Bodenbehandlung sind sehr aktuelle Probleme. Diese Probleme können durch die Verwertung des Bioschlamms statt teurer chemischer und synthetischer Reaktions- und Zusatzstoffe gelöst werden. Der Bioschlamm ist ein Produkt der biologischen Reinigung der Industrieabwässer und ist ein kolloides disperses System, das aus einem Zusammensetzung von Mikroorganismen mit den darauf adsorptiven organischen und anorganischen Stoffen besteht [9]. Im Unterschied zu den chemischen und synthetischen Reaktionsstoffen enthält chemische Zusammensetzung des Bioschlamms von 30 bis 50% Eiweißstoff. Deshalb kann der Bioschlamm als Bindemittel des Baugrundes für die Erhöhung seiner Festigkeitseigenschaften verwendet werden. Eisweißstoffe enthalten Funktionsgruppen COOH, $-NH_2$, OH. Diese Funktionsgruppen wirken mit den Hydroxylgruppen zusammen, die sich auf den Oberflächen der Tonbodenteilchen niederlassen und eine dreidimensionale Struktur bilden [7].

Die Besonderheit der Bodenstabilisierung durch den Bioschlamm im Unterschied zu anderen Stoffen ist die Verwendung des organischen Stoffes, der durch die Ionenersetzung in der Hydrathülle auf der Oberfläche der lehmigen Bodenteilchen wirkt. Im gewöhnlichen Zustand halten sich die Bodenteilchen durch elektrische Wechselwirkungskräfte fest. Dank diesen Kräften entstehen die Schichten mit negativen Ionen auf den Teilchenoberflächen, die ihre Benetzungsvermögen bestimmen [5]. Nach dem Ersatz von OH-Anionen auf der Oberfläche der Bodenteilchen durch die Moleküle des Stabilisators gewinnt die Schicht des stabilisierten Bodens eine erhöhte Dichte, zusätzliche Festigkeit, was die Tragfähigkeit des Erdenstoffes verbessert. Die genannten Prozesse und Reaktionen modifizieren den Baugrund, dabei entsteht ein Verbundwerkstoff mit neuen Baueigenschaften.

2.2. Ziel der Untersuchungen

Das Ziel der Untersuchungen ist die Feststellung der optimalen Anzahl des Bioschlamms als Zusatz in den Boden für die Stabilisierung und Erhöhung seiner Festigkeitseigenschaften. Die Ausnutzung des Bioschlamms ermöglicht die Problemlösung seiner Verwertung statt seiner Deponierung als Abwasserland um die Städte herum.

3. Ergebnisse und Diskussion

Für die Zielerreichung wurde die Abhängigkeit der Baugrunddichte von dem Gehalt des Bioschlammes untersucht. Das Gehalt des Bioschlammes schwenkt zwischen 20 und 50%. Aus dem Gemisch von Ton, Wasser und Bioschlamm wurden die Muster mit Dimensionen $4 \times 4 \times 4$ cm hergestellt. Nach dem Wartevorgang im Laufe von 7 Tagen in Normalbedingungen wurde die Musterdichtung festgestellt (Abb.). Die Muster mit Schlammgehalt von 50% wiesen die größte Dichtewerte (2,2 kg/m^3) auf. Nach vorläufig erworbenen Angaben kann man annehmen, dass der Eiweißstoffbestandteil des

Bioschlamms eine gute Bindefähigkeit hat. Die Ergebnisse der Untersuchungen bestätigen auch eine aussichtsreiche Möglichkeit der Bioschlammverwertung als Stabilisator des Erdstoffes.

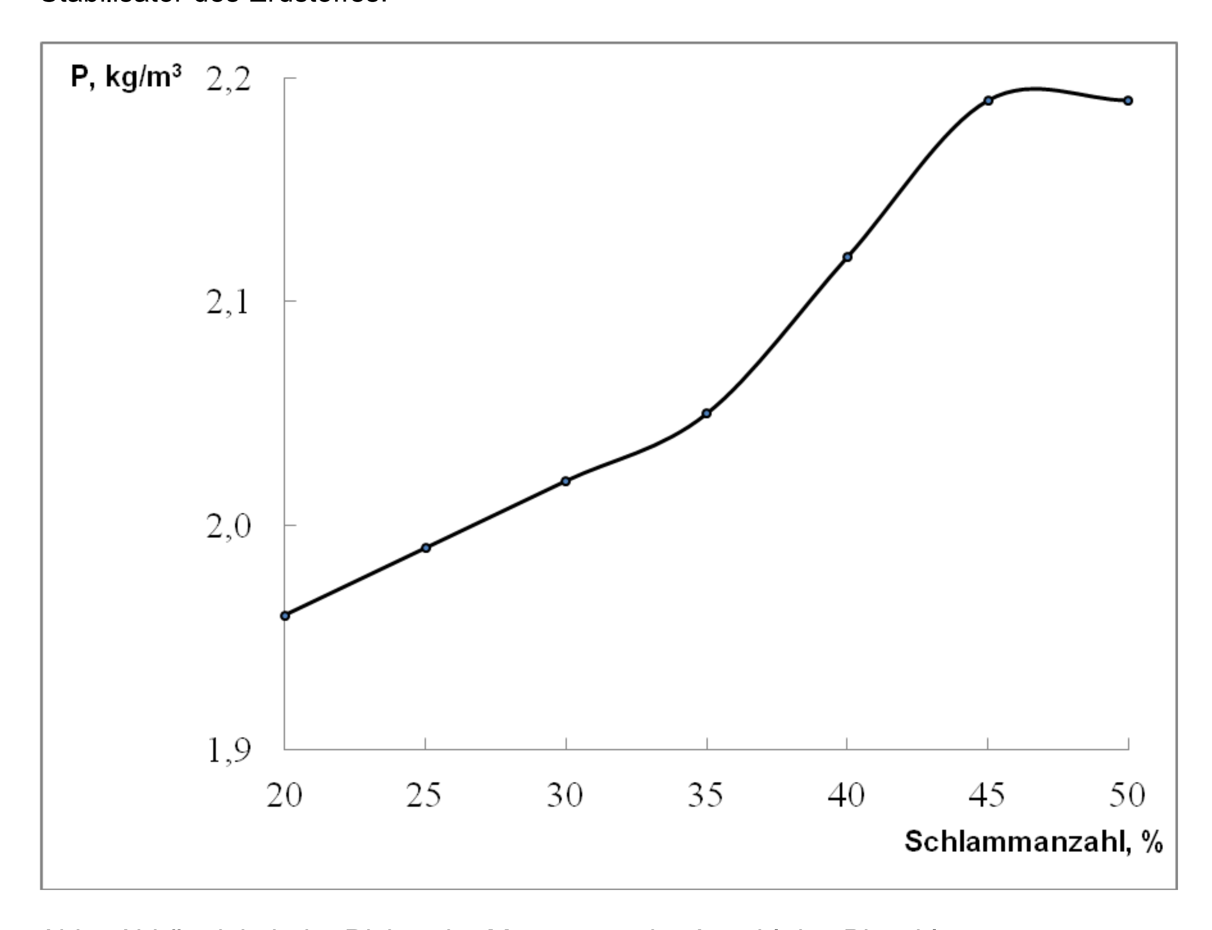


Abb.: Abhängigkeit der Dichte der Muster von der Anzahl des Bioschlamms

Niedrige Dichte der Muster bei der Abweichung der Bioschlammanzahl von optimalen Daten 50% kann entsprechend dem Prinzip der optimalen Strukturbildung der abbindenden Systeme erklärt werden [10]. Der Boden und der Bioschlamm sind Dispersionssysteme, deren Teilchengröße innerhalb der Grenzen zwischen 1 mkm und 1 mm schwenkt. Bei der Bildung einer optimalen Struktur sind die Abstand zwischen den Großteilchen und Durchmesser von kleineren Teilchen gleich zu sein. Die Flächenberührung der Teilchen verschiedener Größen verläuft durch die Attraktion auf der Oberfläche der positiv- und negativaufgeladenen Ionen. Die Bestätigung der aufgestellten Hypothese erfordert Durchführungen der weiteren Experimente.

4. Zusammenfassung

Nach den Ergebnissen der durchgeführten Untersuchungen wurde eine optimale Anzahl des Bioschlamms festgestellt, was ermöglicht, physikalisch-chemische Eigenschaften des Bodens zu verbessern. Die erworbenen Ergebnisse bestätigen die genügende Bindefähigkeit des Eiweißbestandteils des Bioschlamms und dessen aussichtsreiche Verwertung als Bodenstabilisator. Es ist geplant, den Einsatz der Prüfungsergebnisse für die Erhöhung der Tragfähigkeit des Bodens auf der Grundlage eines niedrigen Personenbahnsteiges zu benutzen, sowie auch die Untersuchungen

der möglichen Probleme, die bei den experimentellen Erprobungen der neuen Technik für die Baugrundbefestigung entstehen können.

Literatur

[1] Referenzen zur Befestigung des freifließenden Sandes auf den Eisenbahnen durch die Bindemittel und den mechanischen Schutz aus den Fertigteilen. Verlag Transport, Moskau, 1985.

[2] Krükov, B.G.: *Die Berechnungen der Verbreitungsradius von Lösungen der Kunstharze.* Verlag Strojisdat, Moskau, 1971, S. 299-301.

[3] Bojko, M.D.: *Technische Bedienung und Renovierung der Gebäuden und Bauten.* Verlag Strojisdat, Leningrad, 1986.

[4] Rshanizin, B.A.: *Chemische Befestigung von Boden im Bauwesen.* Verlag Strojisdat, Moskau, 1986.

[5] Rshanizin, B.A.: *Anleitung für die Technologie der physikalisch-chemischen Bodenbefestigung.* Verlag Strojisdat, Moskau, 1977.

[6] Karaulowa, A.M. *Baugrundmechanik.* Verlag Strojisdat, Moskau, 2007.

[7] Makusa, G.P. *Soil stabilization methods and materials in engineering practice* [Elektronenrecourse]/ G.P. Makusa. http://pure.ltu.se/portal/files/42050076/Soil_stabilization_methods_and_materials.pdf.

[8] Rshanizin, B.A.: *Handbuch für chemische Befestigung des Baugrundes im Industrie- und Zivilbauwesen durch die Spritzenmethode.* Verlag Strojisdat, Moskau, 1986.

[9] Jakowlew, S.W.: *Reinigung von Industrieabwasser.* Verlag Strojisdat, Moskau, 1979.

[10] Trikoz, L.W.: *Abhängigkeit der Festigkeit Zementwassermischungen für die Tunnelabdichtung von der Füllstoffanzahl.* Verlag UkrDAST, Auflage 94, 2009, S. 35-43.

Ansprechpartner:

Dr.-Ing. Lüdmila Trikos
Ukrainische Staatliche Universität für Eisenbahnverkehr,
Lehrstuhl Baustoffe, Baukonstruktionen und Bauten
Feuerbachplatz, 7
Charkiv
Ukraine
Tel.: 038 057 730 10 68
E-mail: lvtrikoz@ukr.net

Dr.-Ing. Alexander Rachkovskiy
Nationale Universität für Bauwesen und Architektur,
Lehrstuhl Baustoffe und Baukonstruktionen
Str. Sumskaja, 40
Charkiv
Ukraine
Tel.: 038 057 706 20 73
E-mail: rachkovskiy.alex@rambler.ru

Ing. Valentina Savchuk
Ukrainische Staatliche Universität für Eisenbahnverkehr,

Lehrstuhl Baustoffe, Baukonstruktionen und Bauten
Feuerbachplatz, 7
Charkiv
Ukraine
Tel.: 038 057 730 10 68
E-mail: lov-75@mail.ru

Ageeva, M.S., Lesovik, R.V., Erofeev V.T., Sopin, D.M., Lesovik, G.A.

The efficient composite building materials of the iron and steel industry waste*

1.Indroduction

The problem of selecting and recycling of industrial waste is worldwide, which conditions its importance. Almost any industrial product «begins with» the raw stuff, mined from the depths of earth or formed on its surface. At the same time, in the production process, part of the raw material turns into waste [1-5]. The most important and promising line of solving the problem of industrial byproducts utilization is the use of them in building industry and building materials production.

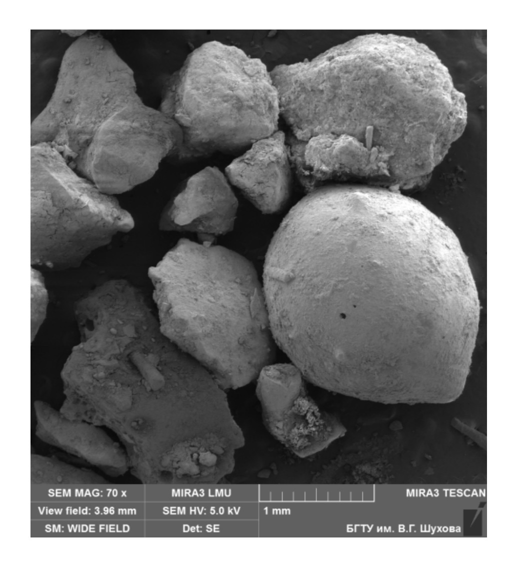
The largest amounts of waste are formed in mining and concentrating, metallurgical, power, machine-building and chemical branches of industry.

At the same time the problem of lowering the cost of building materials production and the economical use of clinker component remains relevant. This problem can be solved by using composite binders, the multicomponent composition of which allows not only reducing the clinker component in the mixture, but regulating the structure formation processes effectively, providing the high quality of the obtained concretes and the products on their base [6-8]. It appears that as a filler for composite binder it's advisable to use the blast-furnace granulated slag.

Adding fillers, which can be described as dispersed particles with different values of superficial tension from the elementary structure components of the binder, alter the energy state of the dispersed system. The selection of fillers depends mainly on their chemical activity. The efficient fillers play the multifunctional role in synthesizing materials with predesigned properties. In actual practice the cement stone is compacted (i.e. the content of large capillary pores is reduced) not only by creating the tighter packing of the source components, but also by alteration of chemism of the binder setting process [9--14].

The selection of slag is not random. Slags are the products of high-temperature interaction of the source materials' components – fuel, ores, fluxes and gaseous medium. This raw material has many useful properties, but nevertheless it has taken long time to implement its wide use in building industry (fig.1).

The traditional advantage of slag cements in comparison with Portland cements is their higher resistance to chemical impacts, low heat of hydration and economical efficiency. Slags are characterized by the relatively constant chemical composition and are environmentally safe. Adding such a binder to a concrete mixture allows fulfilling the above mentioned requirements.



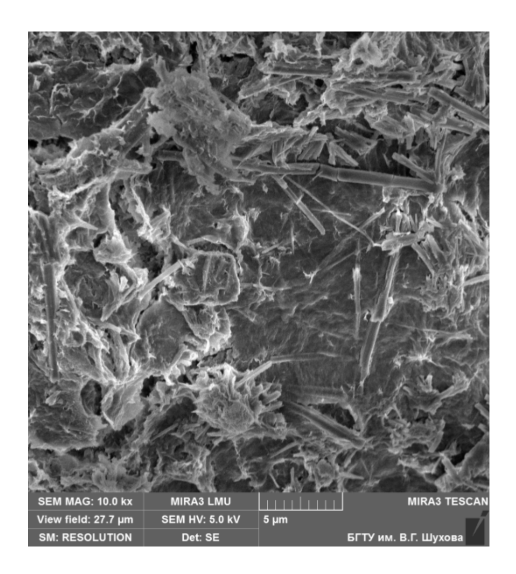


Fig.1: -The appearance of: a- blast-furnace granulated slag,
b- the surface of slag particles

But the hydration activity of slags is not always observed in water medium. In most cases for this purpose it's necessary to add activators, which can't have value in the mass balance of hydrolysis process, but provide the execution of this process, as well as pregrinding.

2. Experimental program

2.1. Raw Materials

To obtain binders in this research work there were used the following materials: Portland cement CEM I 32,5H GOST 31108–2003 CJSC «Belgorodsky cement» and Novolipetsk blast-furnace granulated slag with Mo =1,14 and Ma=0,2, natural gypsum stone, Novomoskovsky «Gips-Knauf» and the additive «TRICOSAL-181», Germany (tab.1).

Tab.1:
The chemical composition of the additive «TRICOSAL-181»

Oxide	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O
Tricosal-181, %	1,55	1,66	0,283	89,1	0,629	6,37	0,23

The chemical composition of blast-furnace slags depends on the type and properties of iron ores, the quality of coke, fluxes and the kind of the smelted cast iron (tab.2).

Tab.2:
The chemical composition of the blast-furnace granulated slag OJSC «NLMK»

Oxide	SiO2	Al2O3	Fe2O3	CaO	MgO	SO3	K2O	Na2O	MnO
Slag, %	37,1	7,3	0,65	41,4	9,4	1,83	0,59	0,35	1,02

The hydraulic properties of slags are determined by their mineral composition and by the proportion of the crystalline and vitreous phases. The blast-furnace granulated slag of the OJSC «NLMK» belongs by its chemical properties to basic (Mo = 1,14) (tab.3)

Tab.3:
The physical properties of the blast-furnace granulated slag OJSC «NLMK»

Parameters	Value
Activity at the age of, MPa	
3 days	0,11
7 days	2,5
28 days	19,1
Pour density in dry state, kg/m3	1090
True density, kg/m3	2820
Water demand, %	15
Gradation factor	2,71
Basicity factor	1,14

2.2. Experimental Process

In this work there was carried out a research of the influence of blast-furnace granulated slag and additive amount on the activity of composite binder, which was obtained by the mixed grinding of clinker, gypsum, additive and slag. The specific surface amounted to 500 - 550 m2/kg. The composition of the binder altered depending on the slag content (10 70 %). To determine the optimal proportioning of Tricosal 181 superplasticizer, which is necessary for obtaining composite binders. the samples with the additive consumption 0,5% of clinker component and 0,5% of the total amount of components were molded.

The main experimental research was carried out in the High-Technology Center of BSTU named after V.G. Shukhov, the test center «BSTU-sertis», in the laboratories of the Institute of Architecture and Construction and the Institute of Construction Materials Science of the Belgorod State Technological University named after V. G. Shukhov.

The peculiarities of the raw and designed materials, their composition and microstructure were studied by methods of scanning electron microscopy, X-ray diffractometry and standardized methods, determined by GOST.

The research of structure and phase state was carried out with the X-ray diffractometer ARLX´TRA; the X-ray fluorescence analysis of elements was done with the ARL9900 Intellipower Workstation.

To take micrographs of the surface, grain size and microstructure of the solidified binders there was used a high-resolution scanning electronic microscope TESCAN MIRA 3 LMU, including a energy-dispersive spectrometer (EDS) X-MAX 50 Oxford Instruments NanoAnalysis for electron probe microanalysis.

3. Results and discussion

In the work there was used the mineral plasticizer Tricosal 181, which virtually complements the granulometric composition of the binder. At comparing the activity of binders with the additive, introduced at the mixed grinding, and without it, the strength enhancement for all compositions was observed (fig.2). Thus, the strength enhancement in the row clinker-CB 10% slag-CB 20% slag-CB 50% slag amounted to 3%-14 %-9,6%-8,7.

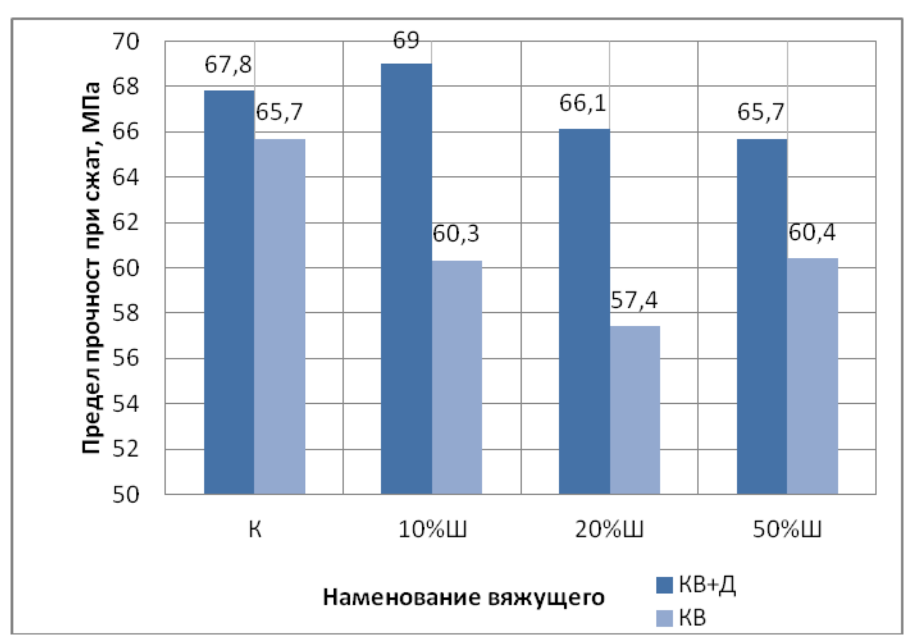
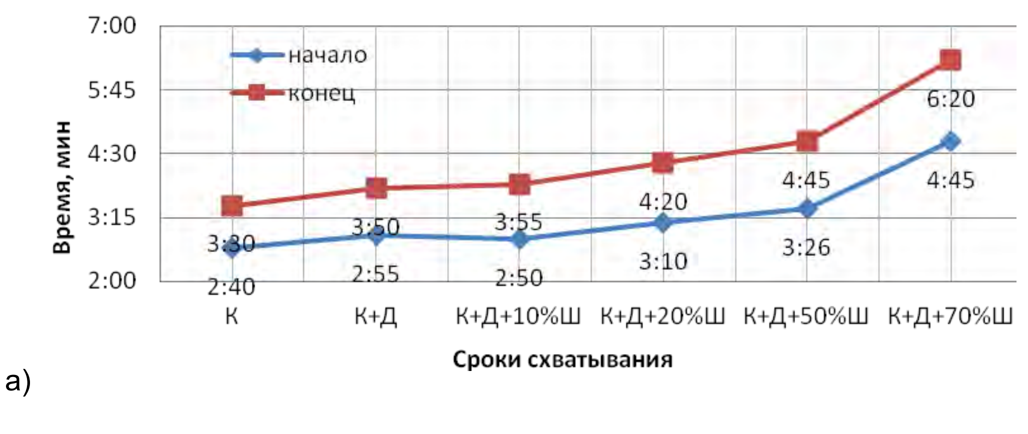


Fig.2: The alteration of binders' activity at introducing the additive Tricosal 181 in amount of 0,5% of the total consumption of components, Ш-slag consumption, К- clinker

This is related to the fact that the high plasticizing effect of the additive is conditioned by high dispersion ability and mineral composition, due to which at its mixing with water it forms the colloidal adhesive and, in fact, binds a large amount of water, compacting the structure. At this, its particles, being the seeds, supports and crystallization centers of slag glass, provide the catalytic effect on the processes of hydration and hardening of the binder.

It was determined that the minimal initial and final sets were observed for the milled pure clinker with the addition of gypsum (fig.3). The addition of slag increases the time of initial and final set. The maximal value is achieved at adding 70 % of slag. This is due to reduction of the clinker component's content and the low activity of slag in normal conditions at its higher water demand.

Further on, with the decrease of slag quantity the setting time is slowed. At the higher content of the additive (0,5% of the total amount of components) the retardation is more intensive. This happens due to the fact that the formation of adsorption layer of water molecules on the particles' surface of Tricosal 181 additive slows down the hydration processes to some extent. The maximal increase of setting time is achieved at adding 70 % of slag.



a)



b)

Fig.3: The setting time of multicomponent binders (Sуд=550 m2/kg), where К-clinker, Ш-slag, Д-additive TRICOSAL 181: a) 0,5% of the total amount of components, б) 0,5% of the amount of clinker

At that, the more slag is contained in the binder the slower is the strength enhancement of the system as a whole. This is proved by the findings of strength tests of binders (fig.4.).

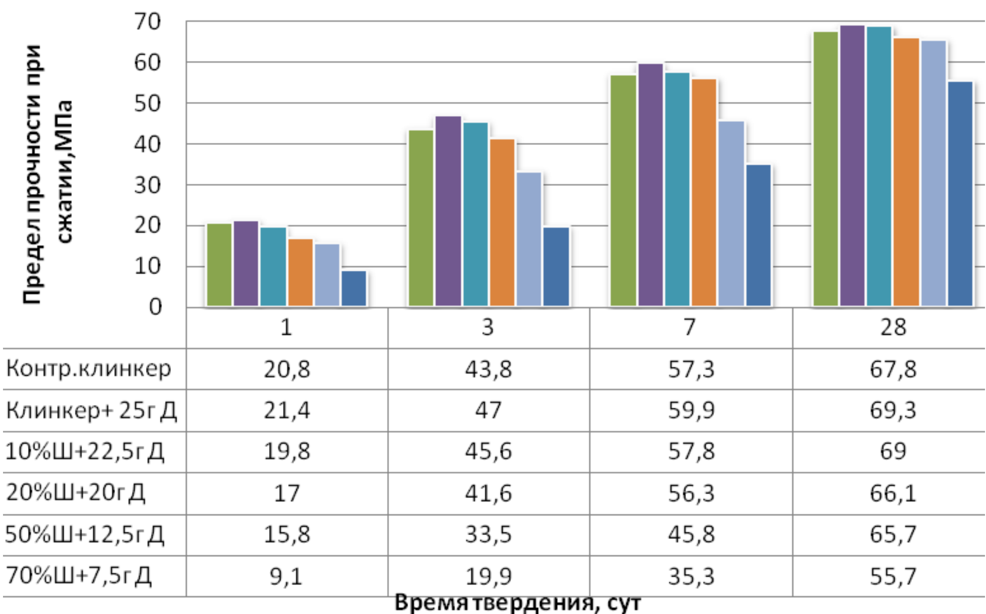
The latter can be explained by the decrease of the proportion of ultimate particles in a composite binder, which condition the rate of hydration at the early stage of setting, with the increase of amount of the added slag. This results from the lower grindability of slag in comparison with the clinker.

It was determined, that at introducing the additive in the percentage 0,5% of both total amount of components, and of the amount of clinker, alters slightly the strength parameters of binders in comparison with each other, the values of which are almost the same. That is why it's economically feasible to use this additive in the amount of 0,5% of clinker consumption.

At the early stages the slag slows down the hydration process and by 28 days the strength characteristics of all binders, except for the composite binders with 70% of slag, becomes equal to the strength of clinker, and in some cases even higher. The adding of slag of 10 and 20% virtually doesn't reduce the strength characteristics of binders in comparison with the source clinker at all stages of setting. The composite slag-cement binder with 50 % of slag achieves the values characteristic for the ground clinker by 28 days of hardening.

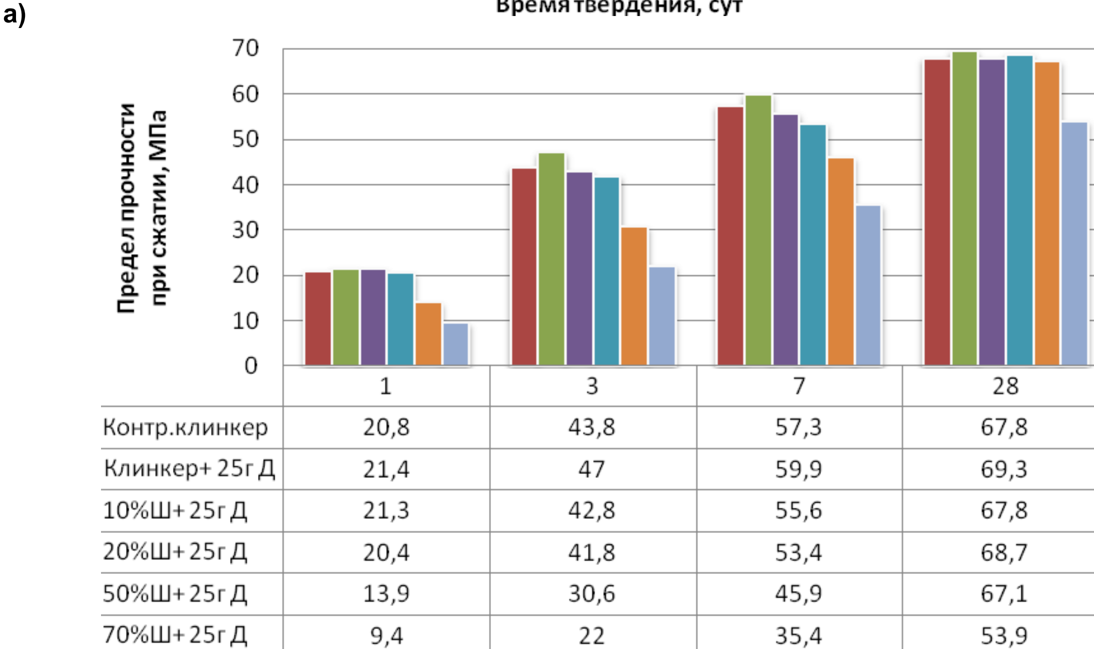
The strength reduction amounts to 25% for a binder with 50 % of slag and to 56% for a binder with 70 % of slag after 1 day; 24% and 55% after 3 days; 20% and 38% after 7 days, and 1,6% and 17% in 28-days age respectively. In spite of the fact that the activity of the composite binder with 70% of slag is lower than the other values, it

amounts to 55,7 MPa at the clinker content 30 % and at the lowest plasticizer consumption, so this binder is the most economically advantageous.



	1	3	7	28
Контр.клинкер	20,8	43,8	57,3	67,8
Клинкер+ 25г Д	21,4	47	59,9	69,3
10%Ш+22,5г Д	19,8	45,6	57,8	69
20%Ш+20г Д	17	41,6	56,3	66,1
50%Ш+12,5г Д	15,8	33,5	45,8	65,7
70%Ш+7,5г Д	9,1	19,9	35,3	55,7

a)



	1	3	7	28
Контр.клинкер	20,8	43,8	57,3	67,8
Клинкер+ 25г Д	21,4	47	59,9	69,3
10%Ш+ 25г Д	21,3	42,8	55,6	67,8
20%Ш+ 25г Д	20,4	41,8	53,4	68,7
50%Ш+ 25г Д	13,9	30,6	45,9	67,1
70%Ш+ 25г Д	9,4	22	35,4	53,9

b)

Fig.1: The kinetics of the binders' strength development depending on the content of Tricosal 181 additive: a) 0,5% of the amount of clinker; b) 0,5% of the total amount of components (Ш-slag, Д-additive)

Adding slag in the amount 10 and 20% virtually doesn't reduce the strength properties of binders as compared to the source clinker at all stages of hardening. The composite binder with 50 % of slag achieves the strength values of the ground clinker by 28 days of hardening.

The research of microstructure of the samples containing the additive 0,5% of the clinker consumption and 70% of slag has shown, that the obtained material is characterized with dense matrix (fig. 5). The slag filler has good adhesion with cement stone. At this, the particles of the additive, being the seeds, supports and crystallization centers of slag glass, provide the catalytic effect on the processes of hydration and hardening of the binder. Besides, the ultimate particles of the filler, as well as unhydrated cement grains, are the extra crystallization centers, as can be seen in the micrographs.

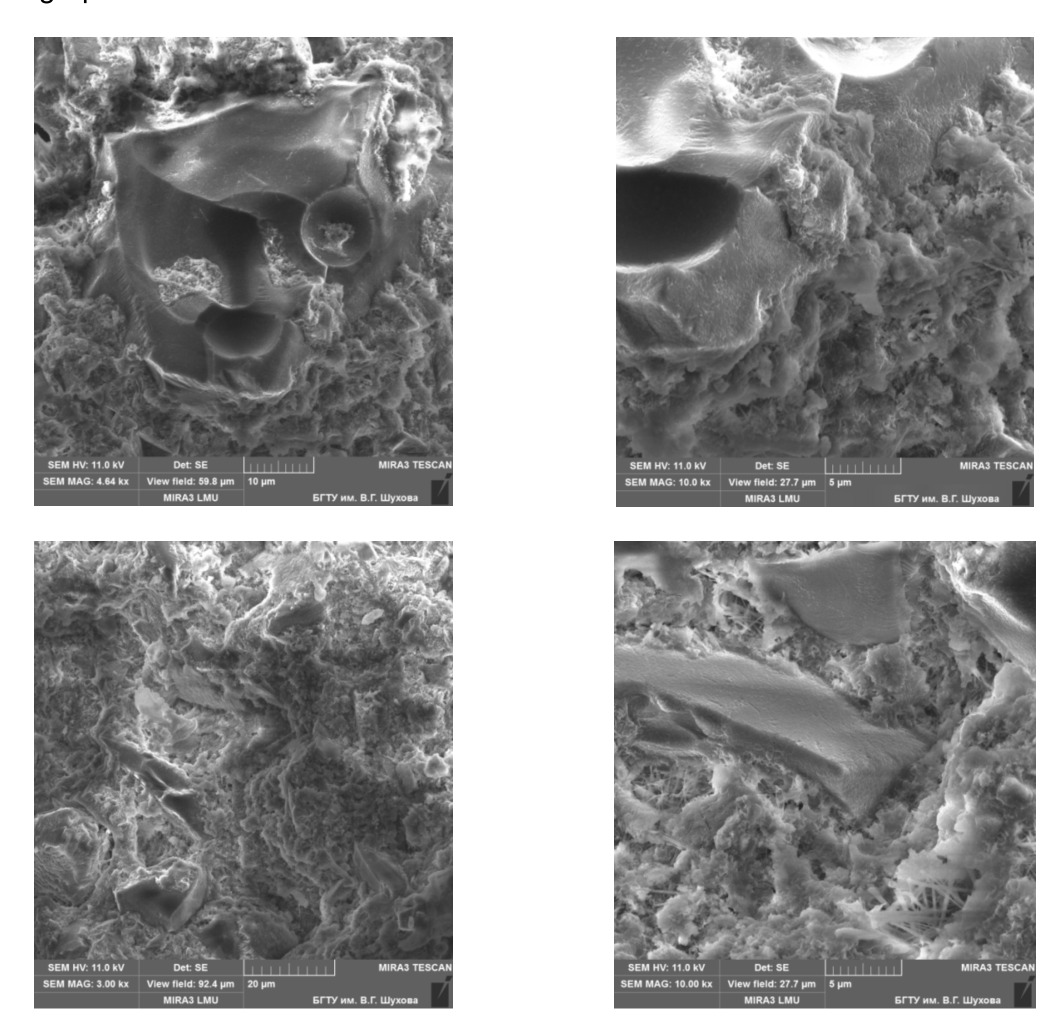


Fig.5:The microstructure of the slag-based composite binder

Adding slag to Portland cement is an effective means to neutralize the adverse effect of alkaline oxides. The hardened slag-portlandcement stone is characterized by the lower content of crystallized Portlandite, half-bound with slag particles, and by the denser hydrosilicate gel structure. These structural features determine the high waterproofing quality and resistance to aggressive media.

4. Conclusions

Thus, at comparing the activity of binders with the additive, introduced at the mixed grinding, and without it, the strength increase for all the composition was observed in

normal conditions of curing. The slag filler has good adhesion to cement stone. At this, the particles of the additive, being the seeds, supports and crystallization centers of slag glass, provide the catalytic effect on the processes of hydration and hardening of the binder. Besides, the ultimate particles of the filler, as well as unhydrated cement grains, are the extra crystallization centers.
At introducing the additive in amount 0,5% of both total amount of components, and of the amount of clinker, alters slightly the strength parameters of binders in comparison with each other, the values of which are almost the same. That is why it's economically feasible to use this additive in the amount of 0,5% of clinker consumption.

**This article was prepared as part of the research project RFBR №14-41-08006 «Development of methodology for the design of fine grain textile fiber concrete on the basis of the man-made sand Belgorod region».*

References

[1] Lesovik V.S., Perkova M.V. Architectural geonics as a toolset of developing the ideas of V.G. Shukhov / Architectonics of the engineer V.G. Shukhov: materials of the International research and application conference, devoted to the 160th anniversary of V.G. Shukhov's birth, 13-14 November 2013 – M.: MIA, 2013. P. 177 – 179.
[2] Lesovik V.S., Alfimova N.I., Savin A.V., Ginzburg A.V., Shapovalov N.N ASSESSMENT OF PASSIVATING PROPERTIES OF COMPOSITE BINDER RELATIVE TO REINFORCING STEEL.World Applied Sciences Journal. 2013. V. 24. № 12. P. 1691-1695.
[3] Lesovik V.S. Geonics (geomimetics) as a transdisciplinary line of research / Higher education in Russia. 2014. № 3. P. 77-83.
[4] Lesovik V.S. Geonics (geomimetics). Implementation examples in building materials science (monograph) / Belgorod: BSTU publishing office, 2014. 196p.
[5] Lesovik V.S. Technogenic metasomatosis in building materials science/ The International collection of research papers «Building materials». Novosibirsk 2015. P. 26-30.
[6] Lesovik V.S., Ageeva M.S., Ivanov A.V. Granulated slags in the composite binders production // Bulletin of Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov.. 2011. № 3. P. 29-32.
[7] On the problem of improving the efficiency of composite binders / V.S. Lesovik, N.I. Alfimova, E.A. Yakovlev, M.S. Sheichenko // Bulletin of Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. 2009. №1. P. 30–33.
[8] Lesovik, R.V. Ageeva M.S., Shakarna M.I.H. High strength fiber concrete for industrial and civil engineering // World Applied Sciences Journal.– №24(10),pp.1286-1290.
[9] Klyuev S.V., Avilova E.N. Concrete for building highway roadbeds on the base of slate spall. Bulletin of Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov . 2013. № 2. P. 38-41.
[10] Evtushenko E.I., Peretokina N.A., Cherevatova A.V., Ageeva M.S. Regulating the structure formation of slag-lime binders at heat-insulating haydite-concrete production // Proceedings of higher education institutions. North Caucasian Region. Series: Technical Sciences. 2007. № 2. P. 64-66.
[11] Bogusevich V.A., Lesovik R.V., Ilyinskaya G.G. On the question of applying technogenic raw stuff of Kursk Magnetic Anomaly for concrete works at

temperatures below zero / In collected book: Scientific and engineering problems of construction and technological recycling of technogenic waste Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Belgorod, 2014. P. 67-71.
[12] Lesovik R.V., Chernysheva N.V., Ageeva M.S. The activation of fine-grained concrete, based on ferriferous technogenic sands, with the magnetic field // Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2011. №1. P. 24–28.
[13] Solovieva L. N., Chanturia Yu.V., Tkebuchava P.D. Optimizing a composite binder's formula by using the method of mathematical design of experiment / «Energy-efficient and resource-efficient technologies in the construction sector of the region»: Collection of research papers by the materials of the II All-Russian research and application conference – Saratov: SSTU publishing office, 2012 – P. 51–55.
[14] Suleimanova L. A., Semenkov P.E. The high-quality composite binder with the use of technogenic raw stuff / Topical issues and building: materials of the V All-Russian research and application conference, 2012. – V.1. – P. 266-270.

Authors:

Ageeva Marina Sergeevna, ageevams@yandex.ru
Lesovik Ruslan Valerievich,
Erofeev Vladimir Trofimovich
Sopin Dmitry Mikhailovich,
Lesovik Galina Alexandrovna
Belgorod State Technological University
named after V.G. Shukhov
Russia, 308012, Belgorod, Kostyukov str., 46

Florea, M.V.A, Brouwers H.J.H.

Treatment of incineration by-products for generating new building materials

1. Introduction

The aim of this project is to find an application for the 0-4 mm fraction of municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ash. MSWI bottom ash is a heterogeneous material, consisting of stony, glassy and ceramic particles, as well as ferrous and non-ferrous metallic fractions in lower amounts, and even unburnt materials. Its component oxides make it a suitable material for use in concrete/mortar mixtures. However, its unwanted contaminant elements need to be taken into account before this goal can be achieved.
There are two ways in which the bottom ash can be used as building material- either as concrete raw material, or as part of a prefabricated concrete product. For the first direction, the bottom ash will be characterized in terms of its physical (particle size distribution, water content, specific surface area, shape etc.) and chemical (composition, leaching, pozzolanity etc.) properties in order to assess its suitability as concrete constituent. For the second direction, washing treatments will be used in order to produce concrete that complies with the environmental legislation for building materials.

2. Experimental program
2.1. Raw Materials

At present, Municipal Solid Waste Incineration (MSWI) bottom ash is used in low-grade applications (e.g. road base) or landfilled. However, this material has a similar composition to cement and other concrete constituents, suggesting its applicability in this field.

Tab. 1: The oxide composition of the MSWI bottom ash in % mass, compared to the ones of commercially available binders (coal combustion fly ash, ground granulated blast furnace slag and CEM I 42.5N); R.O.=remaining oxides.

Oxide	MSWI bottom ash 2012	MSWI bottom ash 2013	Coal combustion fly ash	Blast furnace slag	CEM I 42.5 N
CaO	20	21	4.5	39	62
SiO_2	36.5	34	55	35	20
Al_2O_3	10.6	9.6	22	12.5	6
Fe_2O_3	15.4	16.8	8	9	3.5
MgO	2.2	2.5	2	0.5	1.5
SO_3	1.5	2.9	1.5	0.1	4.5
R.O.	13.8	13.2	7	3.9	2.5

Table 1 shows how the composition of the 0-4 mm bottom ash compares to the composition of commercially available binders (coal combustion fly ash, ground granulated blast furnace slag and a Portland cement, CEM I 42.5N). The selected bottom ash fraction has a composition very similar to blast furnace slag, which is the main component (70% by mass) of CEM III B, the most used cement type in the Netherlands. Moreover, due to properties such as high water demand, the use of MSWI bottom ash can lead to enhanced properties.

Tab. 2: Comparison between the leaching analysis of the MSWI bottom ash 0-4 mm and the requirements of the Soil Quality Regulation for shaped, non-shaped and IBC materials.

Element	MSWI bottom ash 2013 (mg/kg)	MSWI bottom ash 2010 (mg/kg)	Shaped materials (mg/m^2)	Non-shaped materials (mg/kg)	Isolation IBC materials (mg/kg)
Antimony (Sb)	0.22	0.15	8.7	0.32	0.7
Arsenic (As)	<0.05	<0.05	260	0.9	2
Barium (Ba)	0.69	0.27	1500	22	100
Cadmium (Cd)	<0.001	<0.001	3.8	0.04	0.06
Chromium (Cr)	0.12	<0.05	120	0.63	7
Cobalt (Co)	<0.03	<0.03	60	0.54	2.4
Copper (Cu)	*14*	*5.8*	98	0.9	10
Mercury (Hg)	<0.0004	<0.0004	1.5	0.02	0.08
Nickel (Ni)	0.24	0.18	81	0.44	2.1
Molybdenum (Mo)	*1.1*	*1.1*	144	1	15
Lead (Pb)	<0.1	<0.1	400	2.3	8.3
Selenium (Se)	<0.007	<0.007	4.8	0.15	3
Tin (Sn)	<0.02	<0.02	50	0.4	2.3
Vanadium (V)	<0.1	<0.1	320	1.8	20
Zinc (Zn)	0.48	<0.2	800	4.5	14
Chloride (Cl^-)	*6200*	*5800*	110000	616	8800
Fluoride (F^-)	2.4	2	2500	55	1500
Sulphate (SO_4^{2-})	1700	*8200*	165000	1730	20000

An important aspect taken into account is the environmental impact of this by-product, since both concrete constituents and final concrete products need to comply with the legislation in force. Therefore, the leaching of contaminants needs to be studied, and its interaction with the hydration of cement quantified.

In the Netherlands, there are two legislative documents that regulate the use of materials: Soil Quality Decree [1] and the Landfill Ban Decree [2]. Both decrees specify acceptable emission levels of both inorganic and organic compounds. The Soil Quality Decree sets limits for the composition and leaching of granular materials, designated as 'non-shaped', with respect to chloride, mercury, molybdenum and strontium, for example. If these requirements are not met, the granular material is considered as 'waste', and landfill of these materials is a remaining option. The composition and leaching are also leading in selecting the type of applicable landfill, namely for mineral or hazardous waste, and the relevant safety measures as laid down by the Landfill Ban Decree. By stabilization, e.g. combining different materials and adding primary binders (quicklime/hemi-hydrate/cement), a granular ('non-shaped') or a shaped product can be obtained for non-hazardous landfill, and sometimes it is even possible that the treated material meets the Soil Quality Decree requirements of a building material [3–7]. Table 2 compares the leaching of the MSWI bottom ash fraction 0-4 mm to the requirements of the Soil Quality Regulation.
The problem-contaminants of the selected bottom ash are antimony, copper, molybdenum and chlorides (highlighted in italics in Table 2). Copper oxide forms a heterogeneous solution with the clinker mineral C_3A and is physically entrapped by C_3A hydration products [8]. Kindness et al. [9] studied the immobilization of molybdenum using both model cement systems (mixtures of C_3S, C_2S, C_3A and gypsum) and real cement systems (Ordinary Portland Cement and Ground Blast Furnace Slag). After hardening of these systems in the presence of 2000 ppm molybdenum, the larger part was bound, while the rest stayed in solution as molybdate MoO_4^{2-}. Both antimony and chlorides are known to have an accelerating effect on cement hydration [10].

2.2. Experimental Process

The particle size distribution (PSD) was determined through dry sieving. The bottom ash samples were the divided by dry sieving into 3 fractions: 0-0.125 mm, 0.125-1 mm and 1-4 mm. Each of the resulting 3 fractions was dried at 105 °C, milled to fine powder and analyzed by XRF using the OMNIAN method. Two additional fractions, 0.125-4 mm of each sample, were also analyzed for validating the measurements, with excellent results.
The following parameters were used for the washing treatment: liquid to solid ratio L/S=2, shaking speed 250 rpm, and a duration of treatment of 2 hours. Distilled water was used for the process and a shaking table Stuart SSL2 was employed, using a horizontal shaking movement for the washing of the three samples. XRF was employed to analyze the content of the solid samples after washing.
The chlorides form the leachates are automatically titrated (Titrino Metrohm 785 DMP) using a silver nitrate solution 0.01 M. Equation (1) represents the chemical process that takes place:

$$Cl^- + AgNO_3 \rightarrow AgCl + NO_3^- \quad (1)$$

Silver chloride is formed as reaction product; the solubility of this chloride is very low, meaning that it will precipitate the chloride ions from the solution. The amount of needed silver nitrate is quantified, and based on it the amount of chlorides leached out of the bottom ash can be computed back, in mg Cl/ kg bottom ash.

3. Results and discussion

Figure 1 shows the PSD of the MSWI bottom ash on a logarithmic scale. Before sieving, the material was dried overnight at 105 °C to facilitate the dry sieving.

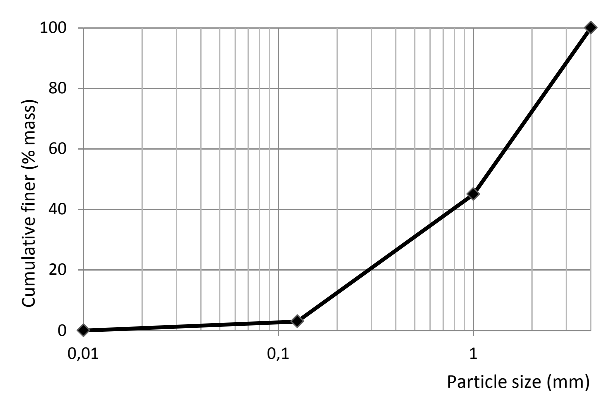


Fig. 1: Particle size distributions of the fresh bottom ash on a logarithmic scale

The cumulative PSDs of the fresh contains only 5.2% of the mass being represented by particles under 0.125 mm, while 65% by mass of the particles are over 1 mm.
It can be observed from Table 3 that there is a strong connection between the concentration of each constituent and the particle size. Some of the constituents have an ascending trend, increasing in concentration with the increase of particle size: Si, Fe, Mg (characteristic of natural gravel, for instance), while others have a descending trend: Ca, Al, Cu, S, Cl. The latter trend has been observed in literature for most anions and heavy metals, but on a larger particle size range [11,12].

Tab. 3: The oxide composition of the MSWI bottom ash in % mass, determined by XRF using the OMNIAN method; R.O.=remaining oxides.

Oxide	MSWI bottom ash 0-0.125 mm	MSWI bottom ash 0.125-1 mm	MSWI bottom ash 1-4 mm	MSWI bottom ash 0-4 mm
CaO	44.7	34.9	28.2	33.1
SiO_2	12.1	21.7	27.4	23.2
Al_2O_3	8.1	8.4	7.7	8.2
Fe_2O_3	14.8	17.1	19.3	17.7
MgO	1.4	1.7	2.4	1.9
CuO	0.6	0.5	0.5	0.5
SO_3	6.1	5.0	2.9	4.4
Cl	2.4	1.7	1.0	1.5
R.O.	9.8	9.0	10.6	9.5

The current results demonstrate that this is also applicable on narrower PSDs, suggesting that the material can be further improved by removing the smallest (and implicitly more contaminated) size fraction. Figure 2 shows the variation of constituent concentration with particle size. Figure 2d shows the cumulative distribution of SiO_2 in the two bottom ash samples, the percentage of each fraction by mass being correlated with its silica content. Taking the PSD into account renders identical distributions for all oxides and anions for the two bottom ash sources, which indicates that the two samples can be considered equivalent in terms of composition in further research.
Given the results above, the following steps were proposed: the washing of the 0.125-1 mm and 1-4 mm fractions, as well as separately washing the complete 0-4 bottom ash sample. The finest fraction represents only 3-5% by mass of the total PSD and, because of its high contaminant concentrations, will not be upgraded. The 0.125-1 mm fraction has a PSD equivalent to that of a 0-1 sand, and is expected to be used as sand replacement after an optimized washing step. The 1-4 mm fraction is the cleanest in terms of contaminants and could also be used as sand replacement in mortar/concrete mixes, after its leaching is brought under the legal requirements. The investigation of the complete PSD is attempted in order to find a single solution for the whole sample, which would be technically easier to employ in practice.
A first observation after the washing and filtering of the three samples was that a lot more fines were generated through this process than were separated through dry sieving. Table 4 shows the mass percentage of fines in each fraction before and after the washing process.
The difference between the percentages of fines determined for the washing treatment and for the initial PSD during characterization can be due to the heterogeneity of the material and to the sampling method. In any case, the 0.125-1 and 1-4 mm fractions do not contain any fine particles (under 0.125 mm) after the dry sieving process. However, after the washing treatment, the amount of fine particles separated is relatively high.

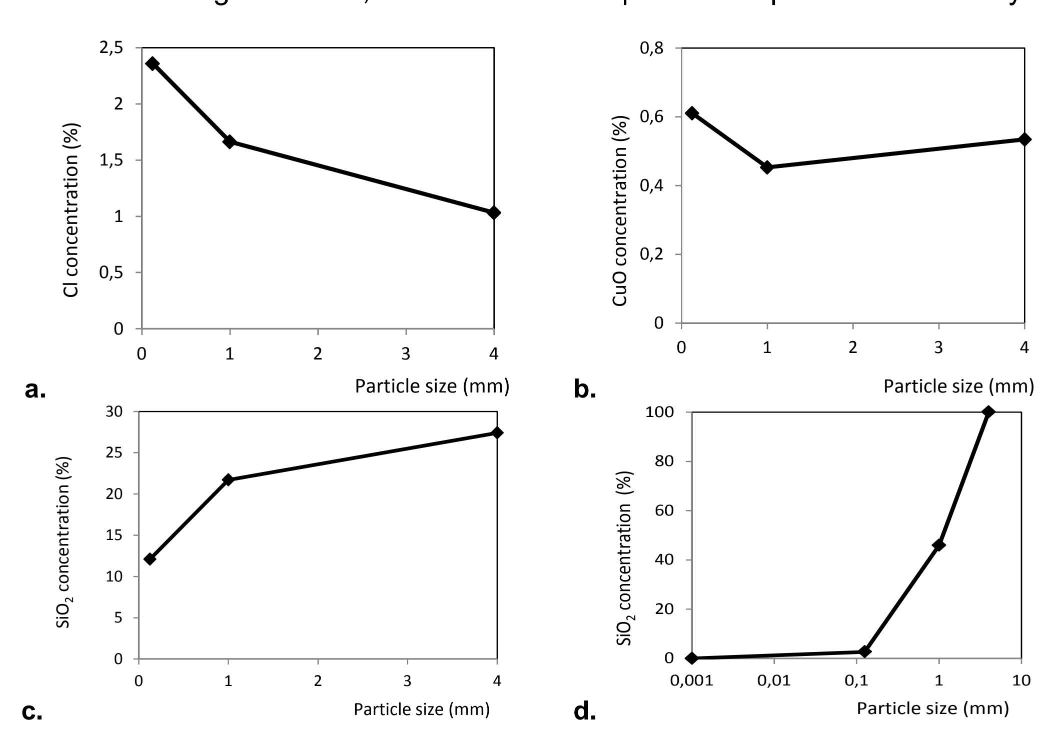


Fig. 2: The distribution of constituents in the bottom ash fractions: a. Cl, b. CuO, c. SiO_2, d. cumulative SiO_2

Furthermore, fine particles were lost also during the filtering process, and are expected to be able to separate even more fine particles through a dry sieving of the coarser fraction after washing and drying.

Another observation is the remarkable similarity between the three separated fine fraction regardless of the size of the initial fraction that was washed, on one side, and the composition of the 0-0.125 mm fraction of the unwashed bottom ash (Table 3), on the other. The main differences between these washed fine fractions and the original one is, as expected, the decrease in the content of certain contaminants: Cu, SO_3 and Cl^-. Another difference is the slightly modified Al/Fe ratio, which can be explained by the fact that some of the iron cations have been removed by the washing process.

Tab. 4: Amount of fines (<0.125 mm) in each bottom ash fraction before and after washing

Size fraction	MSWI bottom ash (%mass)	MSWI washed bottom ash (%mass)
0.125-1 mm	0	18
1-4 mm	0	8
0-4 mm	2.7	19

When comparing the three coarse fractions, the same similarity in composition can be observed; however, the differences are more notable, with the 0-4 washed coarse fraction having average values in between the ones of the 0.125-1 mm and 1-4 mm washed coarse fractions. This was to be expected, because the 0-4 mm sample is composed roughly of 50% by mass of each of the other two fractions. When comparing the three washed coarser fractions to their unwashed correspondents (Table 3), the same trend as in the case of the fine fractions can be observed: Cu, SO_3 and Cl^- decrease in concentration with the increase of particle size, together with Ca and Fe, which suggests an association of these two cations with the anions, while Si, Al and Mg are present in higher concentrations as the particle size increases. The latter can be explained by the generation of “cleaner” coarser fractions, through the removal of contaminants.

An XRD analysis could bring more insights into the mineralogy of the samples. Another important observation concerns the cumulative distribution of components in the washed fractions. Similar to the validation of the compositions of the original (unwashed) bottom ash fractions, a computation of cumulative distributions was used to validate the washed compositions. The split into fine and coarse fractions of the washed 0.125-1 mm and 1-4 mm samples were taken into account (Table 5) and re-combined; the resulting cumulative compositions compared to the ones of the 0-4 washed fractions (fine and coarse). However, this time these validations lead to interesting results. When comparing just the fine fractions, as expected, the 0-4 mm washed fine fraction has a composition very close to an average of the 0.125-1 mm and 1-4 mm fine fractions (because also their contribution in the whole 0-4 fraction was almost equal). The same holds true for the coarse washed fractions. However, when taking into account the cumulative distributions using the mass split described in Table 5, the results do not fit to the initial, unwashed fractions. Some of the constituents were removed through the washing process, which explains the mismatch, but the content of

SiO_2, which should not have been leached out, can be used as an equivalent internal standard for validation.

Tab. 5: Composition of all separated fractions after washing in % mass; each initial fraction has been divided into fine and coarse fractions as explained above

Oxide	MSWI bottom ash 0.125-1 mm Fine	MSWI bottom ash 0.125-1 mm Coarse	MSWI bottom ash 1-4 mm Fine	MSWI bottom ash 1-4 mm Coarse	MSWI bottom ash 0-4 mm Fine	MSWI bottom ash 0-4 mm Coarse
CaO	45.7	21.6	41.3	18.2	43.3	20.6
SiO_2	13.8	35.0	15.8	38.4	15.4	35.1
Al_2O_3	17.0	16.1	20.5	14.4	17.7	14.5
Fe_2O_3	6.5	11.3	4.4	10.8	7.0	12.8
MgO	2.6	3.8	3.5	5.2	2.9	3.4
CuO	0.6	0.3	0.4	0.3	0.5	0.3
SO_3	5.9	3.4	6.6	2.5	5.8	2.7
Cl	0.4	0.2	0.4	0.2	0.4	0.2
R.O.	7.5	8.3	7.1	10.0	7.0	10.4

This possibility needs to be investigated further, by measuring the SiO_2 content using DSC [13, 14] and analyzing the leachate in order to compute a total mass balance after the washing step.

4. Conclusions

MSWI bottom ash 0-4 was analyzed and treated in order to become a building material. The contaminants that leached more than the Dutch legal limit were Cu, Mo, Cl^- and SO_4^{2-}. It was shown that the distribution of the contaminants follows certain trends with particle size distribution.
After a washing step, the contaminant anions were shown to be drastically reduced in the final samples. The washing process generated significant amounts of fines which were not present before this step, by liberating fines from the larger particles. Regardless of the size fractions from which they were separated, these fines has a similar composition to the initial bottom ash fine fraction.
A global conclusion from these washed compositions is that certain elements, such as Fe, SO_3, Cl, K, are easily removed by washing, which suggests that they were probably present in anionic combinations (which are soluble in water). An XRD analysis could bring more insights into the mineralogy of the samples. Leaching tests will be performed to study the reduction of the contaminant cations. DSC measurements should be performed in order to relate the internal silica content to leached out elements and compute a mass balance for each element after the washing process.

References

[1] Soil Quality Regulation - Regeling bodemkwaliteit , *VROM, Den Haag: Ruimte en Milieu. Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordeling en Milieubeheer*, 2013.

[2] Landfill Ban Decree - Besluit stortplaatsen en stortverboden afvalstoffen,*VROM, Den Haag: Ruimte en Milieu. Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordeling en Milieubeheer*, 2012.

[3] A.C.J. De Korte, H.J.H. Brouwers, Production of non-constructive concrete blocks using contaminated soils, *Constr. Build. Mater.* 23 (2009) 3564–3578.

[4] H.J.H. Brouwers, D.C.M. Augustijn, B. Krikke, A. Honders, Use of cement and quicklime to accelerate ripening and immobilize contaminated dredging sludge, *J. Hazard. Mater.* 145 (2007) 8–16.

[5] R.J. van Eijk, H.J.H. Brouwers, Study of the relation between hydrated Portland cement composition and leaching resistance, *Cem. Concr. Res.* 28 (1998) 815–828.

[6] R.J. van Eijk, H.J.H. Brouwers, Prediction of hydroxyl concentrations in cement pore water using a numerical cement hydration model, *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 1801–1806.

[7] R.J. van Eijk, H.J.H. Brouwers, Modelling the effects of waste components on cement hydration, *Waste Manag.* 21 (2001) 279–284.

[8] T. Lin, C. Lin, W.J. Wei, Mechanisms of metal stabilization in cementitious matrix: Interaction of dicalcium silicate (C_2S) paste and copper oxide, *Toxicol. Environ. Chem.* 43 (1994) 51–62.

[9] A. Kindness, A. Macias, F.P. Glasser, Immobilization of chromium in cement matrices, *Waste Manag.* 14 (1994) 3–11.

[10] V.S. Ramachandran, *Concrete Admixtures Handbook, 2nd Ed.: Properties, Science and Technology*, William Andrew, Incorporated, 1996.

[11] J.M. Chimenos, M. Segarra, M.A. Fernandez, F. Espiell, Characterization of the bottom ash in municipal solid waste incinerator., *J. Hazard. Mater.* 64 (1999) 211–222.

[12] U. Müller, K. Rübner, The microstructure of concrete made with municipal waste incinerator bottom ash as an aggregate component, *Cem. Concr. Res.* 36 (2006) 1434–1443. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.03.023.

[13] M.V.A. Florea, H.J.H. Brouwers, Properties of various size fractions of crushed concrete related to process conditions and re-use, *Cem. Concr. Res.* 52 (2013) 11–21.

[14] M.V.A. Florea, Z. Ning, H.J.H. Brouwers, Activation of liberated concrete fines and their application in mortars, *Constr. Build. Mater.* 50 (2014) 1–12.

Authors:

dr. Dipl.-Ing. M.V.A.Florea m.v.a.florea@tue.nl
prof.dr.ir. H.J.H. Brouwers jos.brouwers@tue.nl

Eindhoven University of Technology
P.O. Box 513
5600 MB Eindhoven, the Netherlands

C. Kulle, T. Schulz, L.Goretzki, H.M. Ludwig, A. Osburg

Potential von aufbereitetem Schiefermehl als Betonzusatzstoff

1. Einleitung

Schiefermehl fällt bei der Herstellung von Schiefersplitt für die Bitumendachbahnenindustrie als Reststoff an. Nach der Aufbereitung, bestehend aus Mahlung und Klassierung, liegen große Mengen an Feinfraktionen (< 0,5 mm) vor. Diese wurden bisher beim Projektpartner (Schiefermahlwerk Tschirma GmbH) zur Wiederverfüllung des Tagebaus genutzt. Durch die Herstellung von 100 t Schiefersplitt werden 50 bis 55 t Schiefermehl produziert. Aufgrund der für die Aufbereitung eingesetzten Energie- und Arbeitsleistung sollte im Projekt eine geeignete Nutzung des Schiefermehls gefunden werden.
Dieser Reststoff wurde im Projekt durch Aufbereitungsmethoden (Tempern und Mahlen) aktiviert. Das aktivierte Schiefermehl (ASM) weist puzzolanische Eigenschaften auf und kann damit als Zusatzstoff für Kompositzemente Anwendung finden.
Die Aktivierung eines Reststoffes zu einem Betonzusatzstoff entspricht dem Ziel, durch den Einsatz von Betonzusatzstoffen in Kompositzementen und der damit einhergehenden Einsparung von Portlandzement, CO_2 Emissionen zu reduzieren.
In der Literatur wurde die Nutzung von Schieferreststoffen als puzzolanischer Betonzusatzstoff beschrieben und nachgewiesen [1-4]. Zur Aktivierung des Schiefermehls werden Brenntemperaturen von 1000 °C [1,2] bzw. 1100 und 1300 °C [4] bei einer Haltezeit von 2 h angegeben. Der in [1-3] genutzte Schiefer weist eine andere chemische Zusammensetzung im Vergleich zu dem in diesem Projekt verwendeten auf.
Eine weitere Möglichkeit der Anwendung von Schieferreststoffen besteht in der Nutzung als Betonzuschlagstoff [5,6] oder als Rohstoff für keramische Fliesen [7].
Innerhalb des Projekts wurde eine Aufbereitungstechnologie entwickelt, um das Schiefermehl des Schiefermahlwerks Tschirma zu aktivieren. Dazu wurde eine thermische Behandlung bei Brenntemperaturen zwischen 500 und 1300 °C, bei einer Haltezeit von einigen Minuten bis zur einer Stunde, berücksichtigt. Anschließend erfolgte eine mechanische Aufbereitung.
Der Nachweis der Eignung des ASM als puzzolanischer Betonzusatzstoff erfolgte über die Einhaltung von Grenzwerten der Zulassungs- und Überwachungsgrundsätze für anorganische Betonzusatzstoffe des DIBt [8] und europäischer Standards.

2. Aufbereitung

Das Schiefermehl wurde bei unterschiedlichen Temperaturen im Bereich zwischen 500 und 1300 °C thermisch behandelt und anschließend gemahlen. Nach Voruntersuchungen, bei denen das Material im Muffelofen thermisch behandelt wurde, wurden die eigentlichen Brennversuche im Drehrohrofen durchgeführt. Dabei erfolgte eine Variation der Drehrohrofenneigung, wodurch die Haltezeit verändert wurde. Anschließend wurde das getemperte Schiefermehl mit verschiedenen Kugelmühlen aufbereitet, um eine ausreichend hohe spezifische Oberfläche zu gewährleisten.

3. Verwendete Materialien

Neben dem ASM wurden als Referenzmaterialien Steinkohlenflugasche (BauMineral GmbH, EFA Füller HP aus dem Kraftwerk Heyden in Petershagen der E.ON Kraftwerke GmbH) und Trassmehl (Tubag GmbH, quick-mix Gruppe GmbH & Co. KG) für Vergleichsuntersuchungen genutzt. Bei diesen handelt es sich um nachgewiesene puzzolanische Betonzusatzstoffe. Weiterhin wurden für verschiedene Untersuchungen Zement (CEM I 52,5 N - Milke® classic der HeidelbergCement AG) und Normsand (CEN-Normsand nach EN 196-1 [9] der Normensand GmbH) verwendet.
Das ASM wurde für die Frisch- und Festmörteluntersuchungen mit Zement gemischt. Die Mischungen wurden in einem Masseverhältnis von 75:25 aus Zement und ASM hergestellt.

4. Versuchsmethoden

Eine Optimierung der Aufbereitungstechnologie erfolgte durch Untersuchungen der Partikelgrößenverteilungen und spezifischen Oberflächen. Die spezifische Oberfläche wurde nach Blaine und BET untersucht. Da es sich bei der Untersuchung nach Blaine um ein Durchströmungsverfahren handelt, ist es nicht sicher, ob bei den eher plattigen Schiefermehlpartikeln eine laminare Strömung vorliegt. Aus diesem Grund wurden zusätzlich mittels des BET Verfahrens die inneren Oberflächen über die Stickstoffabsorpiton bestimmt.
Die Reaktivität des ASM wurde über vergleichende Druckfestigkeitsuntersuchungen an Mörtelprismen nach EN 196-1 [9] vorgenommen. In [8] werden die Anforderungen für Betonzusatzstoffe wie folgt beschrieben. Die Druckfestigkeit von Probekörpern mit Betonzusatzstoff soll mindestens 70 % der Druckfestigkeit der Probekörper ohne Betonzusatzstoff betragen. An diejenigen puzzolanischen Zusatzstoffe, in deren Zulassungsbescheid eine Berücksichtigung bei der Festlegung des Mindestzementgehaltes und/oder höchstzulässigen Wasserzementwerts genehmigt werden soll, werden höhere Anforderungen gestellt. Nach 28 Tagen muss im Mittel mind. 75 % und nach 90 Tagen im Mittel mind. 85 % der Druckfestigkeit des Prüfzementes erreicht werden. Weitere wichtige Frisch- und Festmörteluntersuchungen wurden durchgeführt und vergleichend ausgewertet.

5. Diskussion der Ergebnisse

Die Aufbereitung des Schiefermehls erfolgte in ersten Versuchsreihen durch Brennen im Muffelofen mit einer Haltezeit von 1 h und Mahlung in einer Laborscheibenschwingmühle. In weiteren Versuchsreihen wurde das Schiefermehl im Drehrohrofen bei zwei verschiedenen Rohrneigungen und einer dadurch variierten Haltezeit von 1:30 bis 1:45 min getempert. Eine anschließende Mahlung erfolgte in der Kugelmühle. Dabei wurde die spezifische Oberfläche (Blaine-Werte) von 4450 bis 5510 cm²/g auf 9000 und 11100 cm²/g erhöht (Abb. 1). Mit steigender Brenntemperatur sinkt die spezifische Oberfläche durch Sinterungsprozesse. Damit wurde der Grenzwert von 2000 cm²/g (Blaine-Wert) nach DIBt [8] erreicht. Eine Mahlung nach dem Brennvorgang ist vonnöten, um eine ausreichende Reaktivität zu gewährleisten und die Grenzwerte der Feinheit einzuhalten. Im Vergleich zur untersuchten Flugasche wurden deutlich höhere spezifische Oberflächen (BET-Werte) nachgewiesen (Abb. 2).

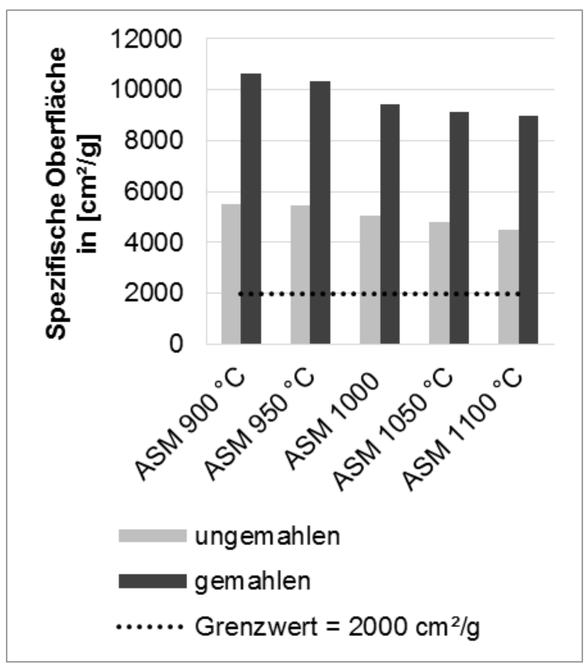


Abb. 1: Spezifische Oberfläche des getemperten Schiefermehls (Blaine Werte)

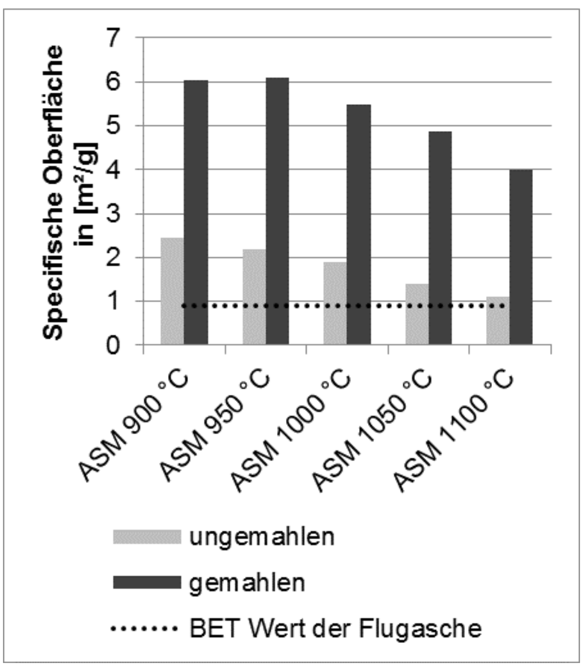


Abb. 2: Spezifische Oberfläche des getemperten Schiefermehls (BET Werte)

Die Partikelgrößenanalyse nach dem Brennvorgang zeigte, dass die Grenzwerte nach DIBt [8] von nahezu allen Proben nicht eingehalten wurden (Abb. 3). Der Partikelanteil < 40 µm soll demnach bei mind. 70 M.-% liegen. Weiter wird gefordert, dass der Rückstand auf dem 200 µm Sieb weniger als 5 M.-% beträgt. Die Mahlung nach dem Brennvorgang ist demnach notwendig, um eine ausreichende reaktive Oberfläche zu erzielen. Nach der mechanischen Aufbereitung in der Kugelmühle wurden die Grenzwerte erreicht (Abb. 4).

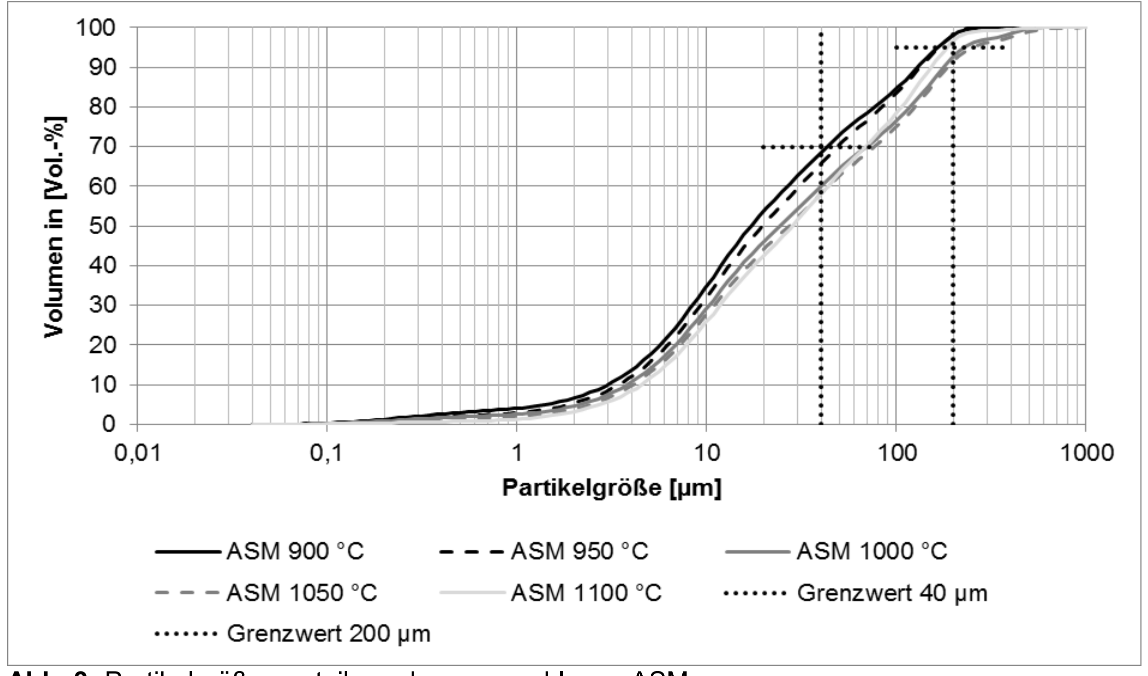


Abb. 3: Partikelgrößenverteilung der ungemahlenen ASM

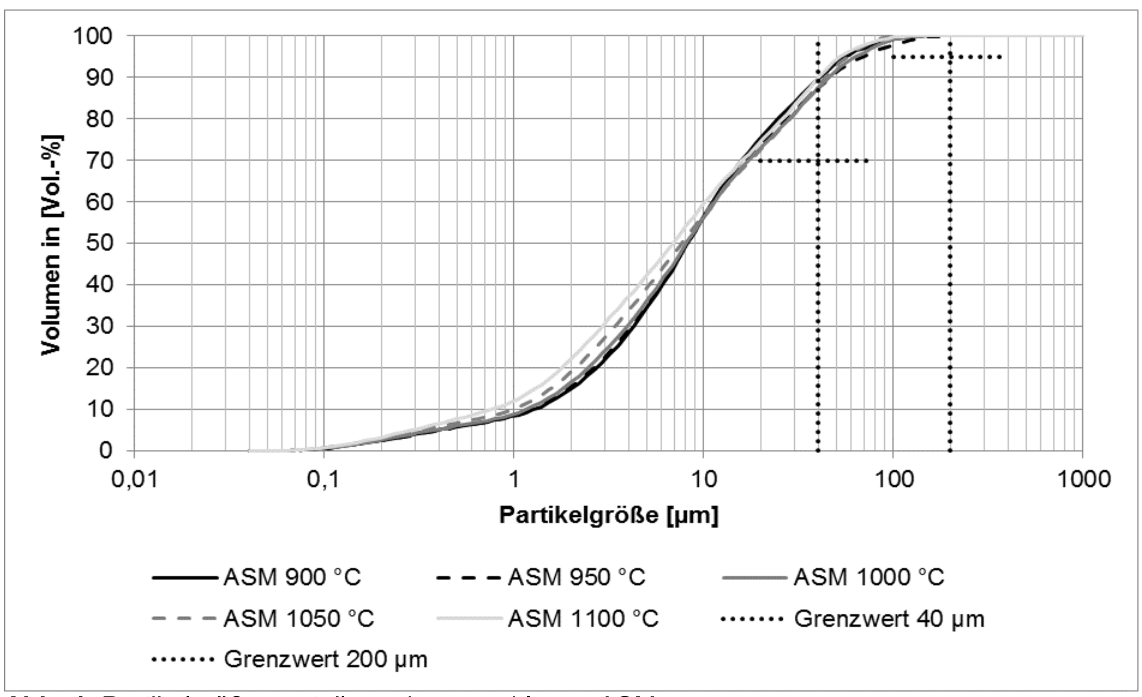


Abb. 4: Partikelgrößenverteilung der gemahlenen ASM

Die chemische Zusammensetzung des Schiefermehls wurde mittels ICP-OES bestimmt (Tab. 1). Die in [8] beschriebenen Anforderungen an die chemische Zusammensetzung von getemperten Gesteinsmehlen wurden eingehalten.

Tab. 1: Chemische Analyse des Schiefermehls, Angaben in M.-%

	Gehalt	Anforderung nach DIBt [8]
Trockenverlust bei 100 °C	0,17	---
Glühverlust bei 1000 °C	4,80	≤ 6,0
SiO_2	56,87	---
Al_2O_3	22,00	---
Fe_2O_3	7,80	---
CaO	0,27	---
MgO	1,90	---
TiO_2	0,36	---
MnO	0,06	---
K_2O	4,23	---
Na_2O	1,17	---
SO_3	0,10	≤ 1,0
freies CaO	0,00	---
P_2O_5	0,13	---
Cl^-	0,001	≤ 0,1

Durch eine Röntgenbeugungsanalyse wurden die Phasenzusammensetzungen des Ausgangsmaterials bestimmt. Weiter konnten Phasenumwandlungen und der röntgenamorphe Anteil bei verschiedenen Brenntemperaturen ermittelt werden (Tab. 2). Es wurde nachgewiesen, dass sich der röntgenamorphe Anteil mit steigender Brenntemperatur erhöht.

Tab. 2: Quantitative Phasenzusammensetzung in M.-%

Phase	chem. Formel	AZ	SM 500	SM 700	SM 900	SM 1100	SM 1300
Muscovite	$KAl_2((OH)_2AlSi_3O_{10})$	49,56	49,00	42,00	36,80	---	5,34
Quarz	SiO_2	26,81	24,42	35,70	36,70	25,53	---
Chamosite	$Mg_5Fe_5Al_5Si_{5,7}O_{20}(OH)_{16}$	15,08	9,67	---	---	---	---
Albite	$NaAlSi_3O_3$	5,16	3,67	5,15	5,51	---	---
Microcline	$KAlSi_3O_8$	3,39	3,22	2,50	3,13	6,00	---
Maghemite	Fe_2O_3	---	---	1,63	2,20	0,63	0,68
Hematite	Fe_2O_3	---	---	---	---	4,65	3,15
Mullite	$Al_{4,8}Si_{1,2}O_{9,6}$	---	---	---	---	14,52	21,39
Kaolinite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	---	---	---	---	---	---
Amorphous	---	---	10,00	13,10	15,60	48,67	69,44

Legende zu Tab. 2:
AZ: Ausgangszustand des Schiefermehls
SM 500: AZ bei 500 °C getempert
SM 700: AZ bei 700 °C getempert
SM 900: AZ bei 900 °C getempert
SM 1100: AZ bei 1100 °C getempert
SM 1300: AZ bei 1300 °C getempert

Die Reaktivität des ASM wurde über vergleichende Druckfestigkeitsprüfungen gemäß EN 196-1 [9] nach 7, 28 und 90 Tagen nachgewiesen. Dies wurde in Abhängigkeit der Brenntemperatur (Abb. 5 bis 7) sowie der spezifischen Oberfläche (Abb. 8) des getemperten Schiefermehls bestimmt. Im Ergebnis konnte festgestellt werden, dass die berücksichtigte Variation der Haltezeit im Drehrohrofen zu keinem nennenswerten Einfluss auf die Druckfestigkeit führt.
Das bei 900 °C gebrannte Schiefermehl mit einer spezifischen Oberfläche von ca. 11000 cm²/g entspricht den allgemeinen Anforderungen zur Druckfestigkeit für einen Betonzusatzstoff (Grenzwert 70 % der Zementmörtelfestigkeit). Um auch dem Anspruch zu genügen, Zement im Beton zu ersetzen, sind Brenntemperaturen von 1100 °C (Grenzwert 75 bzw. 85 % der Zementmörtelfestigkeit) und eine spezifische Oberfläche von ca. 9000 cm²/g notwendig. Die Proben aus Zement (CEM I 52,5 N) und bei 1100 °C gebranntem Schiefermehl weisen vergleichbare Festigkeiten wie die der Zement-Flugasche- und Zement-Trass-Proben auf.

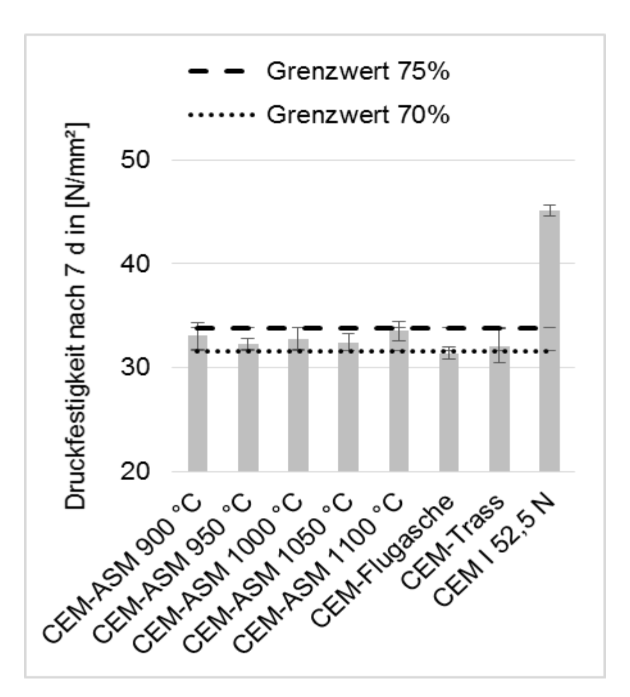


Abb. 5: Druckfestigkeit nach 7 d in Abhängigkeit der Brenntemperatur, Drehrohrofenprodukte

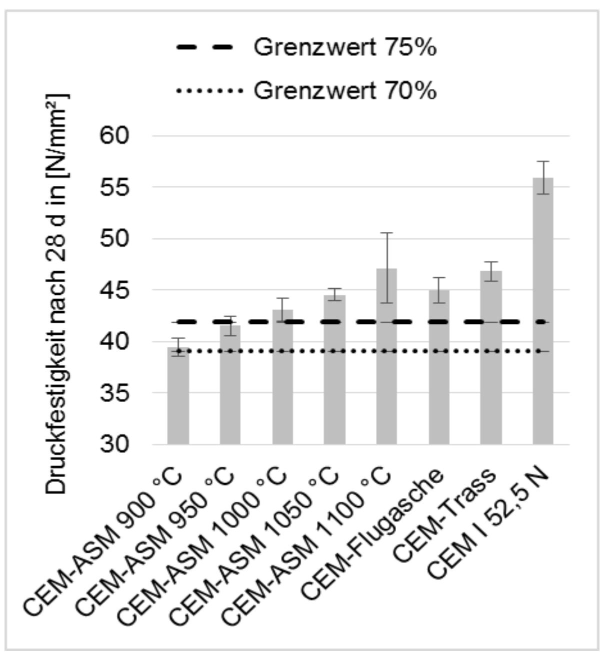


Abb. 6: Druckfestigkeit nach 28 d in Abhängigkeit der Brenntemperatur, Drehrohrofenprodukte

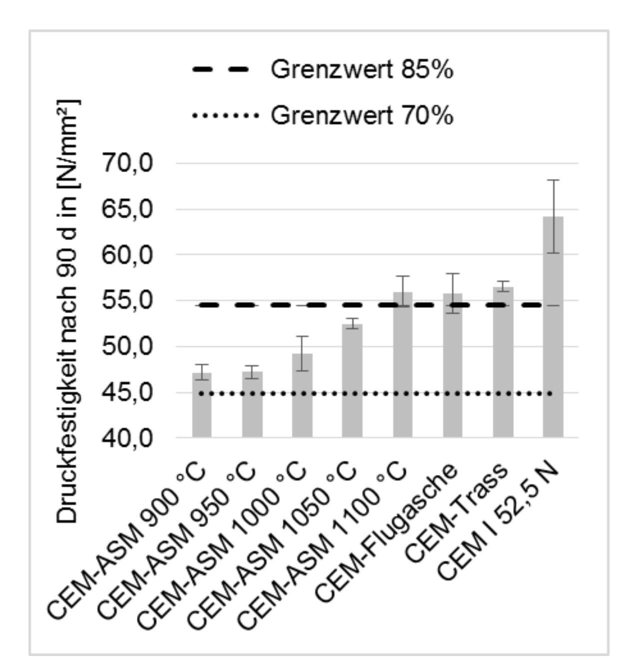


Abb. 7: Druckfestigkeit nach 90 d in Abhängigkeit der Brenntemperatur, Drehrohrofenprodukte

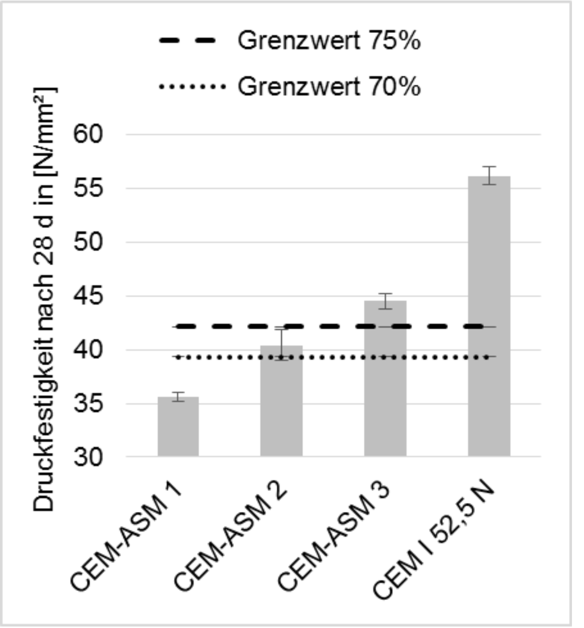


Abb. 8: Druckfestigkeit nach 28 d in Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche (Blaine Werte), Drehrohrofenprodukte (Brenntempertur konst. = 1100 °C)

Wichtige Frischmörteleigenschaften sind im Vergleich zum Referenzzement und zu Zement-Trass-Mischungen untersucht worden. Dabei wurden im Vergleich keine Verschlechterungen der Kennwerte festgestellt. Die Anforderungen nach DIBt [8] an die

Raumbeständigkeit und den Erstarrungsbeginn und das Erstarrungsende wurden erfüllt.

6. Schlussfolgerung

Schiefermehl kann nach thermischer und mechanischer Aufbereitung im Beton als Zusatzstoff eingesetzt werden. Es trägt das Potential Zement in Mörteln und Betonen einzusparen. Dem relativ einfachen Verfahren zur Herstellung des aktivierten Schiefermehls bei Brenntemperaturen von 1100 °C steht der energieaufwendige Produktionsprozess des Zementklinkerbrennens bei über 1450 °C gegenüber. Durch den Einsatz von getempertem Schiefermehl kann Energie gespart werden. Nicht nur Kosten sondern auch der Ausstoß an CO_2 könnten so reduziert werden.
Abschließend lässt sich feststellen, dass eine ausreichende Reaktivität bei beschriebener Aufbereitungstechnologie nachgewiesen wurde. Der Eignungsnachweis für Beton kann mit einer allgemeinen bauaufsichtlichen Zulassung oder europäischen technischen Zulassung erfolgen. Danach kann ein Einsatz des getemperten Schiefermehls nach DIN EN 197-1 [10] in Kompositzementen erfolgen.

Literatur

[1] Frias, M., Vigil de la Villa, R., Garcia, R., de Soto, I., Medina, C. und Sanchez de Rojas, M.: *Scientific and technical aspects of blended cement matrices containing activated slate wastes*, Cement & Concrete Composites 48 (2014), S. 19-25

[2] Frias, M., Vigil de la Villa, R., Garcia, R., Sanchez de Rojas, M. und Valdes, A.: *The Influence of Slate Waste Activation Conditions on Mineralogical Changes and Pozzolanic Behavior,* Journal of the American Ceramic Society, Volume 96, Issue 7 (July 2013), S. 2276-2282

[3] Vejmelkova, E., Keppert, M., Rovnanikova, P., Kersner, Z. und Cerny, R.: *Application of burnt clay shale as pozzolan addition to lime mortar*, Cement & Concrete Composites 34 (2012), S. 486-492

[4] Silva, M. und Peres, A.: *Thermal expansion of slate wastes,* Minerals Engineering 19 (2006), S. 518-520

[5] Labib, W. und Eden, N.: *An investigation into the use of slate waste aggregate in concrete*, in Proceedings of the 2nd Scottish Conference for Postgraduate Researchers of the Built and Natural Environment (PRoBE) 16-17 November 2005, Glasgow Caledonian University (2005), S. 695-705

[6] Barluenga, G. und Hernandez-Olivares, F.: *Self-levelling cement mortar containing grounded slate from quarrying waste*, Construction and Building Materials 24 (2010), S. 1601-1607

[7] Campos, M., Velasco, F., Martinez, M. und Torralba, J.: *Recovered slate waste as raw material for manufacturing sintered structural tiles*, Journal of the European Ceramic Society Volume 24, Issue 5 (May 2004), S. 811-819

[8] DIBt: *Zulassungs- und Überwachungsgrundsätze, Anorganische Betonzusatzstoffe*, Berlin: Deutsches Institut für Bautechnik", 2004.

[9] DIN EN 196-1 - *Prüfverfahren für Zement - Teil 1: Bestimmung der Festigkeit*, Berlin: Beuth Verlag, Mai 2005.

[10] DIN EN 197-1 - *Zement - Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement*, Berlin: Beuth Verlag, November 2011.

Ansprechpartner:

Dipl.-Ing. Christoph Kulle christoph.kulle@uni-weimar.de
Bauhaus Universität Weimar
Professur Bauchemie und Polymere Werkstoffe
Coudraystr. 11
99423 Weimar

Dipl.-Ing. Tabea Schulz tabea.schulz@uni-weimar.de
Bauhaus Universität Weimar
Professur Werkstoffe des Bauens
Coudraystr. 11
99423 Weimar

Valery Lesovik, Maria Frolova, Alexey Mestnikov

"Green" Composites for North and Arctic Development*

The Arctic is one of the most fragile ecosystems on the planet. The Arctic region consists of eight countries: Canada, Denmark (including Greenland and the Faeroe Islands), Finland, Iceland, Norway, Russian Federation, Sweden and the USA. North-Arctic region of Russia takes more than one third of the country (in the area of 10 million km^2, a population is about 7%) and consists of six regions: The Komi Republic and Karelia, Nenets Autonomous Okrug (NAO), Murmansk region, Arkhangelsk and Vologda regions.

This region is of strategic interest today interms of rich mineral resource volume and huge unexplored territories. For example, the Arkhangelsk region has considerable reserves of mineral resources and hydrocarbons, forests, extractive industries and wood-chemical facilities, and atomic shipbuilding; also one of the main country spaceports "Plesetsk" is actively operated here [1].

The region has the largest primary diamond deposit in the European part of the country named after M.V. Lomonosov. The comprehensive study of kimberlite ore mineral and sludge waste composition of the deposit showed that the most part of kimberlite mine refuse is presented by the colloidal saponite-water system (over 65%) and to a lesser extent by liquid clays [2]. Saponite is a clay mineral (a layered silicate from the montmorillonite group). It is nontoxic, has a chemical resistance, making it useful in many areas of the construction industry. At the same time, saponite-bearing kimberlite ore wastes are characterized by extremely low contents of sulfur, phosphorus, zirconium, strontium, arsenic, and radioactive elements, so they can be considered as a valuable raw material for green composites production [3, 4].

In this regard, there is an intensification of the process of infrastructure development of northern cities and territories, increasing rates of construction and scale economic development. The economic development of the Arctic entails the increase of anthropogenic pressure on the environment against its low ability to restore itself, and also has an adverse effect on public health. The negative impact on human health and psychoemotional state has a number of social factors, such as high rate of unemployment, the deterioration of demographic situation, rugged and monotonous

landscape and the uniformity of modern architectural forms that do not meet the specifics of the north.

The course of arctic national development strategy of Russia until 2020, which provides, among other things, the construction of new ports and the renovation of old ports, the installation of a railway network and power transmission lines, the development of the social structure of Arctic towns and cities. Raising the level of environmental and ecological safety in oil and gas production in the Arctic regions, including the effective socio-economic development on the shelf of the Arctic seas of Russian northern territories.

Thus, in conditions of the intensification of the process of Arctic and subarctic areas development, the rate of increase of construction industry is the actual. It is based on the use of local raw materials for the creation of building materials based on natural features of the region and the genetic classification of rocks [5]. An important factor in the efficient use of building materials is that the quality of the building materials should be supervised not only at the stage of design and construction, as well as during their operation. It is known, that construction materials in buildings and structures are exposed to aggressive environmental influences (changes in temperature and humidity, weathering, abrasion, chemical and biological corrosion, and others.) In this regard, the tendency to create new materials capable of active interaction with external factors is developing. They are capable of self-diagnosis of the emergence and development of the defect, its elimination and stabilize for at critical areas [6, 7] - The theoretical basis for this is a new scientific direction - Geonics (geomimetika) and Architectural geonics [7-9].

The prospect of local raw material use to improve the quality and competitiveness of construction composite

materials is presented by the work of organic mineral nanodisperse modifier design (ONM) on the basis of finegrained sand of "Krasnoflotskiy-Zapad" deposit and saponite-bearing kimberlite ore refuses of diamond industry. The usefulness of the modifier use as an additive for finegrained concrete is demonstrated. Unlike conventional concrete with coarse filling, fine-grained concrete has high flexural strength, good water and frost resistance.

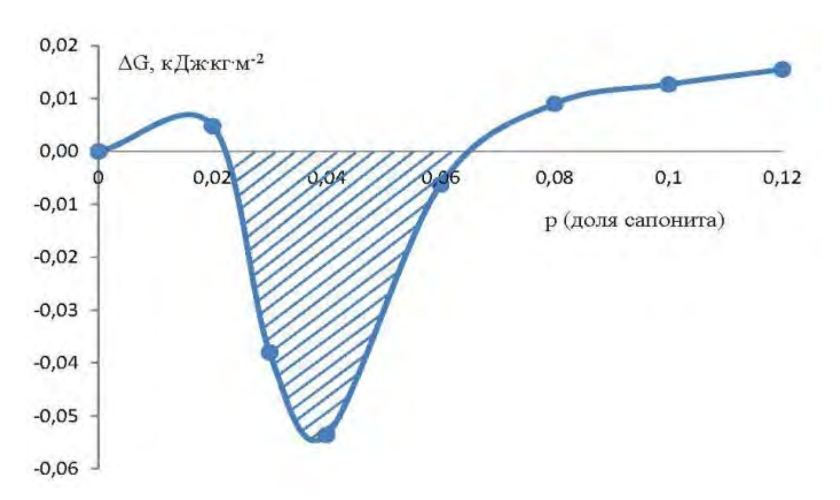


Fig. (1). The functional dependence of $\Delta G_S = f(p)$, where ΔG_S– is the change of the system isobaric-isothermal potential; p is the saponite share.

We have developed a thermodynamic model that takes into account the change of isobaric-isothermal potential and the surface tension of a highly dispersed system to optimize the component composition of highly resistant fine-grained concrete (Fig. 1). We determined the relation of components exhibiting an increased energy activity (isobaric-isothermal potential of the system is less than zero), which made it possible to optimize the structure of organic mineral nanodisperse modifier for fine-grained concretes, the additive of which may considerably increase the composite strength [10].

During further studies, high-strength concrete compositions were developed from the samples of concrete with improved physical and mechanical properties and a minimum volume of a binder component were obtained and tested (Table 1).

Concrete with ONM addition is characterized by low levels of water absorption and abrasion resistance, high resistance to frost, and increased compressive strength, which make it possible to apply in various areas of construction industry.

Besides, it should be noted that the decrease in cement component consumption is fully compliant to the "green" composites. The high-temperature processing of raw materials for each finished product (concrete) is reduced, which is the basis for mineral binders production, finally leading to CO_2 emission reduction.

Table 1. Physical and mechanical properties of fine-grained concrete on ONM basis

Composition	Concrete Compound Content, kg/m³				W/C	Compound Placeability	Crushing Stress, Rsr MPa, 28 days	Prism Strength, Rr MPa, 28 days	Concrete Class, B
	Binder	Sand	Water	ONM					
1	570	1460	200	–	0,35	Ж5	45,3	35,3	35
2	570	1460	153	43	0,27	Ж5	79,2	60,8	60
3	370	1650	100	28	0,27	Ж5	47,2	36,2	35
4	403	1625	141	30	0,35	Ж3	54,7	42,1	40
5	415	1610	166	31	0,4	П1	53,4	40,7	40
6	430	1550	242	32	0,55	П2	49,0	38,8	35
7	488	1490	161	37	0,33	Ж4	67,2	53,4	50
8	560	1448	224	42	0,4	П1	72,4	56,7	55
9	541	1407	173	41	0,32	Ж4	74,0	57,4	55

The use of anthropogenic raw materials for diamond industry as the raw material for concrete production (“green composites”) will make it possible to reduce the environmental burden of the region, make it eco-friendly, as well as to increase the profitability of diamond deposit production.

Based on the foregoing, it is possible to formulate the principles of obtaining and using green building composite materials intended for Northern Arctic areas:

- For green composite material production it is appropriate to use local, readily available energy-efficient materials (with a large energy potential), as well as a safe man-made materials, the use of which will reduce the environmental burden on the region ecology.

- The creation and practical application of green composites in ecological construction make it sometime necessary to take into account the basic provisions of architectural geonics and geonics, it is advisable to use a thermodynamic approach for the calculation of energy system basic parameters to optimize the composition of composites.

This article was prepared as part of the research project RFBR №14-41-08002 «Theoretical Foundations of design and creation of intellectual composite materials with desired properties»

REFERENCES

[1] Jushkin, NP (2008) Arctic science, history and politics. North: Arctic vector of socio-ecological research. Syktyvkar, 17-47.

[2] Nevzorov, AL & Korshunov, AA (2007) Investigation of the properties of tailing deposits as a source of anthropogenic impact on the environment. Proceedings of the universities. Forest Journal, 4,140-4.

[3] Ayzenshtadt, AM, Machova, TA & Frolova, MA (2012) Design of nano-and microstructure of composite materials of construction. Industrial and Civil Construction, 10, 26-30.

[4] . Frolova, MA, Tutygin, AS & Ayzenshtadt, AM (2011) Application of thermodynamic approach to the assessment of the energy state of the surface of the dispersed materials. Nanotechnology in Construction, 6, 13-25.

[5] Lesovik, VS (2006) Improving of the efficiency of the production of building materials with regard to the genesis of the rocks. Scientific publication, Publishing Association of building universities, Moscow, 526.

[6] Lesovik VS (2013) Dry mixes for repairs on composite binders: monograph / VS Lesovik, LH Zagorodnuk, GG Elias, DA Belikov, Belgorod Univ BSTU. VG Shukhov, 145.

[7] Lesovik, VS (2013) Man-made metasomatism in building materials // International scientific conference "Effective Composites for architectural geonics" Belgorod.

[8] Lesovik, VS (2012) Geonics, subject and objectives. Belgorod, 100.

[9] Lesovik, VS (2013) Architectural geonik. Housing Construction, 1, 9-12.

[10] Tutygin, AS, Ayzenshtadt AM, Lesovik, VS, Frolova, MA, & Bobrova, MP (2013) Design and construction of composites based on thermodynamic compatibility of highly dispersed systems of rocks. Building Materials, 3, 74-6.

Author:
Doctor of Technical Sciences, professor V.S. Lesovik naukavs@mail.ru
Belgorod Shukhov State Technological University
Russia, 308012, Belgorod, Kostyukov str., 46.

a postgraduate student M.A. Frolova aizenmaria@gmail.com
Northern (Arctic) Federal University
Belgorod Shukhov State Technological University
Russia, Arkhangelsk

Lessowik W.S.; Sagorodnjuk L.H.; Ilinskaya G.G., Kuprina A.A

Das Gesetzuber die Verwandtschaft von Strukturen alstheoretische Grundlage fur die Projektierung von Trockenmischungen*

Taking into account huge volume of construction of buildings and structures made of concrete and reinforced concrete, the problem of their repair becomes one of the most important problems requiring urgent solutions, new materials development and effectiveness of technological approaches. Only the right choice of means and methods of repair work may provide a long positive effect on the subsequent operation of the structure.

To date, the use of dry mixes extensively altered the specificity of the repair of construction works, seemed in their high efficiency and advantages in comparison with traditional-governmental mortar.

The fundamental basis of various construction materials appointment-radiation is a physiochemical approach to understanding the aggregate-governmental structures and associative properties of microscopic structures: compounds molecules, atoms, and even the knowledge of the microstructure is not sufficient for forecasting-end of the microscopic properties of the created system. To assess materials taken into account all the complex interactions as its individual components, and structural organization.

Often in practice there are problems with the creation of meat-contact layers. Various composite materials including repair. In the construction and repair of any building or structure is creating a place of joints, structural elements, which can be presented, or laying of different materials (natural stone or tiles, ceramic and silicate bricks, various blocks of expanded clay, heavy or porous concrete, etc.). And the use of special mortars prepared with different raw materials; The installation of large, large-block and monolithic buildings, implementation of outdoor decoration of buildings, the creation of protective materials and coatings, etc. In carrying out the above work, you need to create a durable, reliable solution intermediate layer, bonding different materials, providing a protective coating and durability as a whole. Special problems arise when creating solutions for the joints of several different materials, especially if the construction work is in extreme. conditions.

To date, there are a number of provisions on the formation of a reliable, durable material, individual perceptions and ways of realization of the creation of modern composites in accordance with the required of physical, mechanical and performance properties.

We have proposed a unified approach to solve this problem, because this hypothesis about the formation of the desired target composite desired properties, establishing links between the various components of the raw materials that compose the composite material or the contact layer between different materials. [1] And here it is advisable to use the "experience" of geological processes [2-5], it is about the genesis of the general nomenclatures anisotropic rocks (banded, schistose structures, etc.) in which the coefficient of anisotropy can be reduced to 2 ... 3 in Unlike 5 ... 7 and have layered structures created by man.

The structure of the surface layer of the artificial construction materials, usually different from the inner layers for several reasons: the atoms and the molecule disposed on the outer surface of the material have excess energy as compared with the particles located inside the material moreover, the surface layer of the material while in actual contact with the environment, are constantly exposed to ambient testing environment both during production and during use. Excess energy of the surface layer is caused by

the fact that each particle on the surface of the solid and the liquid has not compensated the chemical bonds that form on the surface of an asymmetric force field. This force field draws particles into the interior surface of the material, creating a surface compressive stress.

Thus, the surface layer is permanently stored in the elastically strained state, and the particles have a considerably larger crossover of the potential energy than the particles of the inner layer. As a consequence of the surface layer particles react more actively with an environment more actively enter into chemical reactions. The energy of the surface layer is directly proportional to the energy of chemical bonds donation of the material and depends on the environmental conditions. So, for example, the surface energy of a solid body on the boundary with liquid, which wets it, is reduced by an amount equal to the force of interaction of the particles with the liquid surface. Significant influences on the structure surface and inner layers of the material have impurities wetting active liquids, diffusion processes. Impurities have different effects on the properties of the outer and inner layers. If the impurities have a lower surface energy than the material, they are uniformly distributed over the surface-fissile decrease its power; If a large surface power, the focus on single surface or portions are moved into the inner layers of the material that can provide both is positively and negative influence on its properties. Wetting is of great importance in the formation of artificial composite materials and the need to reduce the surface energy of solid components, which allows to obtain a dense packing of particles in the creating materials. Diffusion is a spontaneous turn-of a particle of matter, which results in even distribution of the concentration of particles in the gas, liquid and solid. The macrostructure of the inner layer of the building material is well seen in the cleavage surface with the naked eye or through an ordinary lens. The structure includes individual grains of different size, pores and matrix combined into a single conglomerate. The matrix can be a cement stone, aluminous silicate glass, clay, calcite, quartz-time personal crystallinity and so on.

Dividing the structure of building materials at the macro and microstructure is highly conditional and has a purely methodological significance; it simplifies the rheological models of deformation systems characterized by different sizes of components, and therefore, using simpler mathematical models to describe processes.

If we consider the creation of a contact zone of two different materials from theoretical points of view which refer to accumulated and existing knowledge on the subject, it is necessary to consider basic properties of each material and genetic characteristics of macro, micro and nanostructure, required physical, mechanical and performance characteristics, purpose and service conditions of a particular structure. And all of the above features and requirements need to be combined into a single unit.

The law of affinity structures proposed in the building materials science is based on basic properties and regularities, characteristic to basic and binder material and required set of properties which provide guaranteed properties of the contact layer for reliability and durability of the structure.

First of all, to create a reliable and durable contact layer between the main and auxiliary materials, for example, between wall materials and plaster solution, chemical affinity of the materials used should be taken into account, their compatibility, their readiness to create a stable contact, absence of antagonistic causes between them. Especially these conditions are relevant for obtaining contact layers when performing repair works. Meeting the above requirements will ensure guaranteed long service of the contact layer, reliability and safety of the structure as a whole. Note that we often have complex structures, which can consist of a variety of chemical elements, but, nevertheless, it is necessary to consider their compatibility, bridge, incompatibility, and probably synergistic effects.

A significant impact on the creation of the contact layer is made by genetic characteristics of main and auxiliary materials, as well as raw materials and components of contact layer; in this connection, it is necessary to consider and select raw materials based on their genesis, therefore, reaction ability of constituent elements of the system, can be also adjusted with the account of the above objectives.

To create a reliable contact layer the structure of the main (base) and finishing materials have great significance, which, in their turn, have their own characteristics of macro-, micro- and nanostructures. The task of obtaining a strong contact layer implies the formation of such a structure, which could grow into the contact structure and create a single monolithic layer, forming a structure to ensure sustainable mutual association with a particular order of cohesion. The concept of the structure includes the size and location of pores, capillary, interface surface, microcracks. It is these elements of the structure which plays a crucial role in creating a solid stable structure of the contact layer.

Affinity in phase compositions of the basic, auxiliary materials and the contact zone deserve particular attention, including phase transitions of water in their pores, which have the most significant effect on all the properties and behavior of the material under operational loads.

The affinity of the main (basic) and finishing layers and their contact zone must meet certain physical properties, including the values of medium density, porosity, hydro-physical and thermal properties. Creating a sound contact zone with the account of the above properties ensure high and reliable service characteristics of the composite.

Creating a reliable contact zone between the primary and finishing materials provides a high affinity in mechanical properties. Meeting these conditions can be achieved high strength and reliability of the joints produced materials, however, should be aware that when you create a contact zones should strictly follow guidelines on the management of construction works.

For example, to create a reliable contact between the base layers of two fundamentally different materials represented by ceramic and silicate bricks and putting finishing layers of mortar on them based on cement binder it is necessary to know the genesis and chemical material composition of these bases. Thus, for ceramic brick, the main structure formationsubstance, creating micro- and macrostructure during firing, is clay, characterized by the content of basic oxides: SiO_2- 40 ... 70%, Al_2O_3 - 15 ... 35%, K_2O and Na_2O - 1 ... 15%, Fe_2O_3 - 0 ... 7%. As a result of firing and hardening of melt micro conglomerate is formed in which crystal grains of mullite (silica of various modifications and other substances) is crystallized when cooling and cemented by amorphous mass of solidified melt, the latter imborders individual grains of aggregate, and is located in the intergranular voids.

Unlike ceramic bricks, sand-lime brick is an artificial cementless material obtained by compressing a mixture of hydrated silica sand and lime, followed by hydrothermal synthesis (in an environment saturated water vapor pressure of 0.8 ... 1.3 MPa and a temperature of 175 ... 200 ° C) and resulting in its various Hydro silicates calcium depending on the composition of the initial mixture: tobermorite $5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 5H_2O$, ALS-badly crystallized calcium hydro silicates: (0,8-1,5) $CaO \cdot SiO_2 \cdot H2O$ and (1,5-2 , 0) $CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$. In high-lime mixtures synthesized hillebrandite $2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ is synthesized.

Thus, in these systems the basic materials for the application of the mortar finishing layer are presented by cementless conglomerates, obtained as a result of firing and hydrothermal treatment and, of course, have different mineral and chemical composition, as well as specific, inherent genesis which predetermine the creation of various conditions for forming the structure of the contact layer. Due to different origins the

formation of macro-, micro- and nanostructures in ceramic and sand-lime brick takes place at various stages of processing, depending on their technical characteristics and has its own specific features.

An important factor in the formation of contact layers is the state of base, features of the initial material surface layer should be taken into consideration to create the future contact structures, since, depending on the state of the surface structure is formed in the surface layer created by atoms and molecules located on the outer surface of the base material and having excess energy as compared to the inner layers of the base material, a surface layer reacts with the environment and more actively enter chemical reactions.

To ensure reliable contact zone of blending materials under consideration in their physical and mechanical properties it is necessary to have each factor thoroughly analyzed and take the best decisions according to the conditions and characteristics of their operation. Particular attention should be given to particular affinity in phase compositions and phase water transitions in these areas, since it is this factor largely determines the operating conditions of all constructive solutions.

By combining all these elements, we have proposed a law of affinity of structures in materials science to create firm and reliable contact areas on the verge of a variety of materials.

One of the most supporting examples of evidence of affinity structures in materials science is ancient structures: building mortar to the main block material of the most ancient structures of the planet - the Egyptian pyramids, the affinity of mortar and natural stone material, Greek and Roman hydrotechnical facilities and aqueducts, which are still in operation .This affinity of the contact zone on the border slabs and natural stones from which pyramids and aqueducts are built of, have provided durable structures for dozens of centuries. It is this contact zone, formed from the dispersed phase of sandstone contributed to the creation of a dense coating to prevent the structures from severe climatic impacts for centuries.

It is known that any law reflects the objectively existing necessary connection between some phenomena, stable relations between causes and effect of any phenomenon or a material object.

Law of the affinity of structures in building materials is intended to reflect the internal existing relationships and structure of the building, formed as a result of developing new composites, which must ensure necessary conditions for safe operation of functional building products and structures. Law of affinity of structures is a complex system consisting of subsystems or components, each of which performs its own functions. Elements of the system are not isolated from each other, and are grouped so as to ensure appropriateness of the entire system, any change in a particular cell or substitution of one element to another generally results in a change of properties of the entire system. The law of affinity structures in building materials science is based on basic properties and regularities, characteristic to the basic and binding materials and necessary set of properties, providing guaranteed properties to the contact layer for reliable and durable service of the structure. Elements of the system are interrelated and the more varied interconnections are, the more effective the new system will be.

Considering the practical implementation of the proposed law of the affinity of structures in building materials science, we can present a number of examples to create pre-determined structures for construction composites of different purposes.

The investigators conducting by taking into account the principles of the law of affinity structures, proved the possibility of directional change in capillary-porous structure and control of water transfer in lime and cement stone in the combined use of additives, superplasticizers and mineral admixtures with specific particle size, which al-

lows to design composites based on binders, for restorations of ancient monuments. This methodology was tested in restoration works of architectural ensembles in Tsaritsyno and Rostov Veliky, sites of historical and cultural heritage in Siberia and Bulgaria.

Using the law of affinity of structures has allowed to create new effective heat-insulating structural silicate material based on active granular aggregate with stable high heat-insulating properties, with increased adhesion to mortar, which is especially important in seismic regions as well as to establish a mechanism for formation of a contact zone granulated for a filler-silicate matrix in the autoclave treatment. The established patterns of changes in the structure and physio-mechanical properties of the silicate products allowed to form a three-dimensional contact area between the admixture and the matrix. Creating or adding closed pores, the most effective in terms of thermal insulation into their structure, can significantly reduce thermal conductivity, increase thermal resistance, reduce the mass of wall structures, improve adhesion to masonry mortar [6,7].

With the account of the law of affinity of structures, efficient heat insulating mortars based on dry mixes have been obtained, which are effectively used melting on various grounds: heavy and light concrete, ceramic and silicate brick. [8] It was found that the heat insulation solutions applied to different bases have different adhesion to the substrate, so heavy and lightweight concrete and ceramic bricks practically have the same adhesion , and silicate brick has an index of adhesion 50% higher, due to the affinity of minerals of silicate brick and heat insulating mortar.

Obtaining high-performance building materials of new generation today is accompanied by the use of complex, from chemical and mineral, point of view, compositions of components to obtain high-quality building materials of various purposes with improved, sometimes radically new characteristics and certain predetermined structure. In the basis for creation of binding materials there is a principle of purposeful control technology at every stage: the use of active components, development of optimal compositions, use of chemical modifiers, applying mechanical and chemical activation of components and some other techniques.

Using of the foundations of geonics [9] in building materials assumes generating a new "smart" composite system with predetermined properties.

Using the law of affinity of structures involves creating a hardening composite system, with previously set reacting to conditions of synthesis and service; new formations are intentionally synthesized and nano-, micro- and macrostructure are obtained, having the ability of self-healing of defects, taking place in a specific range of operation loads [10-15]. Theoretical and practical approaches must be a prerequisite for the creation of a new class of "smart" building materials with advantageous properties. Thus, while obtaining and using creation and use of any building material, there are certain requirements, breach of which leads to decrease in other-ness, non-compliance with operational requirements, and sometimes even to the destruction of the structure and violation of the laws of affinity structures lead to the above consequences.

The proposed theoretical approaches to the creation of the law of affinity structures could serve as a serious scientific base for the further devel-opment of modern building materials science to create low energy-intensive, environmentally sound, competitive on the domestic and foreign markets, high-performance materials with improved characteristics and predetermined structure.

This article was prepared in the course of working under financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation in the form of the governmental assignment, project №1978 of 01.31.2014, (basic part).

References:

[1] Zagorodnuk L.H. Creating Effective Insulation Solutions, Taking into Account the Law of Affinity of Structures in Construction Materials Science / Lesovik V.S., ShkarinA.V., Belikov D.A., Kuprina A.A. // World Applied Sciences Journal 24 (11): 1496-1502, 2013, ISSN 1818-4952 IDOSI Publications, 2013, DOI: 10.5829/idosi.wasj.2013.24.11. 7015.
[2] Lesovik, V.S .Office building component-structure formation posits: monograph / V.S. Lesovik, I.L. Chulkova.- Omsk SibADI, 2011. - 462 p.
[3] Lesovik V.S. Geonics. Subject and objectives / V.S. Lesovik // Belgorod, 2012.
[4] V.S. Lesovik Thechnogenic metasomatism in construction materials science-NII /V.S. Lesovik // International collection of scientific papers Building materials-4C. Novosibirsk. 2015. S. 26-30
[5] Lesovik V.S. Architectural geonics / V.S. Lesovik Residential construction. 2013. - №1. - P. 9-12.
[6] Lesovik V.S. Geonics. Subject and objectives. Belgorod: BSTU, 2012.- 100 p.
[7] V.S. Lesovik Law of affinity of structures in materials science / V.S. Lesovik, L.H. Zagorodnuk, I.L. Chulkova // Basic Research. 2014.- № 3.- Part 2. S.267-271.
[8] Lesovik V.S. Effective dry mixes for repair and restoration work / V.S. Lesovik, L.H Zagorodnuk, D.A. Belikov, A.U. Shchekina, A.A. Kuprina // Construction materials.- 2014. -№7. -C. 82-85.
[9] Zagorodnuk L.H Composite binders based on organic-mineral modifier for dry repair mixes / L.H. Zagorodnuk, V.S Lesovik, A.V Shamshurov, D.A Belikov // Bulletin of BSTU named after V.G Shukhov.- 2014.- № 5.- S.25-31.
[10] Zagorodnuk L.H. On the problem of designing dry repair mixes with the affinity structures / L.H Zagorodnuk, V.S. Lesovik, D.A. Belikov // Bulletin of the Central regional branch RAASN, Issue 18. Moscow.- 2014.-S. 112-119.
[11] Zagorodnuk L.H. Specificity hardening mortars on the basis of dry mixes / L.H. Zagorodnuk, V.S. Lesovik, R. Gainutdinov // Bulletin of the Central regional branch RAASN. 2014. - S. 93-98.
[12] Lesovik V.S. Structure-formation of contact layers of composite materials / V.S. Lesovik, L.H Zagorodnuk, M.M. Tolmacheva, A.A. Smolikov, A.Y. Shekina, M.H.I. Shakarna // Life Science Journal, 2014, 11 (12s): 948-953.
[13] Kuprina A.A. Anisotropy of Materials Properties of Natural and Man-Triggered Origin / A.A. Kuprina, V.S. Lesovik, L.H. Zagorodnyk, M.Y. Elistratkin // Research Journal of Applied Sciences, 2014, 9: 816-819.
[14] Lesovik V.S. The Role of the Law of Affinity Structures in the Construction Material Science by Performance of the Restoration Works / V.S. Lesovik, I.L. Chulkova, L. H. Zagordnyuk, A.A., Volodchenko, and Popov D.Y. // Research Journal of Applied Sciences, 2014, 9: 1100-1105.
[15] Zagorodnuk L.H. Practical implementation of the law of affinity structures in the restoration of historic objects / L.H. Zagorodnuk, V.S. Lesovik, I.L.Chulkova // High Tech and Innovation: Sat. rep. International scientific-but-practical. conference dedicated to the 60th anniversary of BGTU im.V.G. Shukhov, 2014. -CH.3.- S. 242-246.

Author:

Doctor of Technical Sciences, professor W.S. Lessowik naukavs@mail.ru
Belgorod Shukhov State Technological University
Russia, 308012, Belgorod, Kostyukov str., 46.

Cand. of Technical Sciences, L.H. Sagorodnjuk lhz47@mail.ru
Belgorod Shukhov State Technological University
Russia, 308012, Belgorod, Kostyukov str., 46.

a postgraduate student, A.A. Kuprina anna-121989@mail.ru
Belgorod Shukhov State Technological University
Russia, 308012, Belgorod, Kostyukov str., 46.

Schulz, T. ; Linß, E.; Ludwig H.-M.

Recycling von Gipsbauplatten – Optimierung der Auf-bereitung hinsichtlich der Sekundärrohstoffqualität

1 Einleitung

Die Nutzung von Gips als Baustoff ist in den letzten Jahrzehnten enorm gestiegen. Im Jahr 2014 wurden beispielweise ca. 214 Mio. m² Gipskartonplatten [1], was umgerechnet ca. 2 Mio. t entspricht, produziert. Das gute Handling im Trockenbau macht flexible Umbauten möglich und passt somit in unsere moderne Zeit. Im Umkehrschluss verkürzen sich jedoch die Lebensdauern für diese Baumaterialien. Derzeit fallen laut KWB ca. 0,6 Mio. Tonnen gipshaltige Abfälle an [2]. Hierbei handelt es sich um in Containern sortierte Gipsabfälle, meist Gipsbaulatten. Die tatsächlich jährlich anfallenden Gipsabfallmengen werden weit höher angenommen. Laut einer Studie zum anfallenden Gipsabfall [3] wird die jährliche Menge auf das 3- bis 10-fache der von der KWB erfassten Massen geschätzt. Das bedeutet in Zukunft einen stark zunehmenden Abfallstrom an Gipsbaustoffen, den es in den nächsten Jahren zu bewältigen gilt. Das eröffnet ein breites Aufgabenfeld für die Recyclingbranche und die Gipsindustrie.

Laut Bundesverband der Gipsindustrie sollen die Recyclingunternehmen zukünftig die Aufbereitung der Abfälle übernehmen, so dass diese in der Gipsindustrie als Sekundärrohstoff wieder eingesetzt werden können. Der Sekundärrohstoff muss den festgelegten Anforderungen an die stofflichen Eigenschaften erfüllen [4]. Erste Pilotprojekte in Deutschland beweisen die technische Machbarkeit des Recyclings von Gipskartonplatten [5]. Laut Bundesverband der Gipsindustrie ist die gipsverarbeitende Industrie in Deutschland bereit, insgesamt 125 000 t/a wieder in die Produktion zurückzuführen.

2 Zusammensetzung der Gipsabfälle

Gipsabfälle fallen in verschiedenen Variationen an. In Abbildung 1 sind neben den hauptsächlich vorhandenen Gipskartonabfällen auch Gipsformen aus der Keramikindustrie zu sehen. Besonders Störstoffe können die Aufbereitung der Gipsplatten erschweren und die Qualität des RC-Gipses beeinflussen.



Abbildung 1: Gipsabfälle

2.1 Störstoffe

Die Nutzung von Gipsbaustoffen während der Lebensdauer und der Rückbau führen zwangsläufig zu Verunreinigungen in den Gipsabfällen. Typische Störstoffe in Gipsabfällen sind vor allem Pappe, Papier, Metalle, Plastik (Dübel), Dämmstoffe, Putze und Porenbeton. Durch gezielte Aufbereitungstechniken kann ein Großteil dieser Störstoffe beseitigt werden. Problematisch sind Abfälle die irrtümlicherweise zu den Gipsabfällen (z.B. Porenbeton) sortiert wurden. Diese können die Qualität maßgeblich beeinträchtigen und sollten im Vorfeld eliminiert werde.

2.2 Gipsabfälle und deren stofflichen Kennwerte

Das Spektrum an gipshaltigen Abfällen ist sehr vielfältig. Nicht nur Gipskartonplatten, sondern auch Gipswandbausteine, Estriche und Gipsputze fallen als Baureststoffe in großen Mengen an. Andere Industriezweige, wie zum Beispiel die auch in Thüringen ansässige Keramikindustrie, benötigen Gips als Gussformen, die nach einer bestimmten Anzahl von Nutzungszyklen entsorgt werden. Für verschiedenste Gipsabfälle müssen Lösungen für die Rückgewinnung, die Aufbereitung und die Rückführung in den Produktionsprozess gefunden werden.

Hauptsächlich werden derzeit Gipskartonplatten zu RC-Gips aufbereitet. Um die verschiedenen anderen Gipsabfälle als Stör- oder als Rohstoffe für den RC-Gips einordnen zu können, sind Untersuchungen zu den stofflichen Eigenschaften notwendig. In Anlehnung an die Annahmekriterien des Verbandes der Gipsindustrie e.V. (Tab. 1) wurden erste Untersuchungen durchgeführt. Aus Analysen am Beispiel von einer rückgebauten Gipskartonplatte (Bj. 1975), eines Gipsleichtsteins (Bj. um 1900) und Gipsformen aus der Keramikindustrie (Abbildung 2) konnten erste Erkenntnisse gewonnen werden.

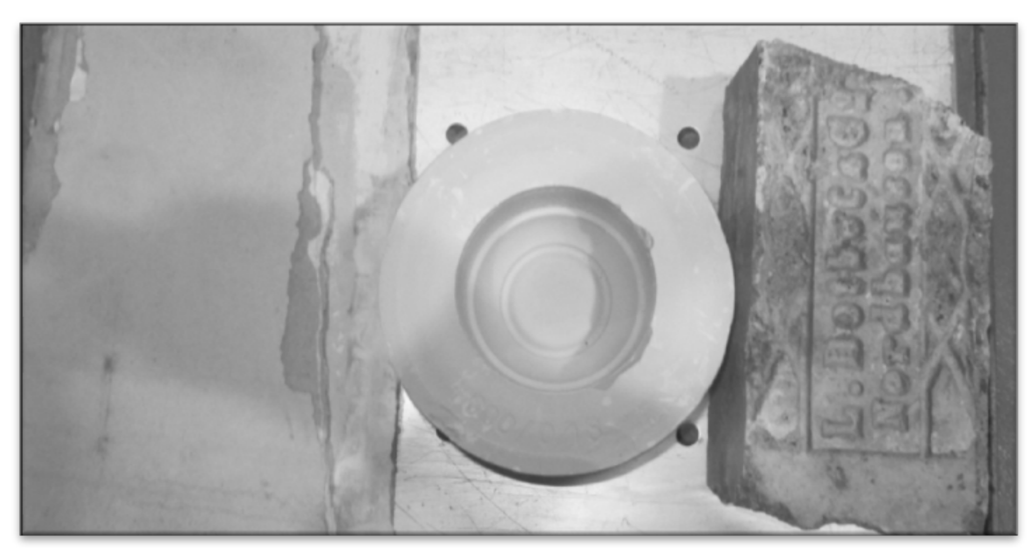


Abbildung 2: Gipsabfallstoffe (v.l.n.r.: Gipsplatte, Gipsform, Gipsleichtstein) [6]

Im Vergleich zur Gipskartonplatte weisen der Gipsstein und die Gipsgussform markante Unterschiede in der Zusammensetzung auf. Der Historische Gipsleichtstein zeigt optisch schon große Verunreinigungen. Auffällig hohe Cobalt- (37 mg/kg) und Kupfermengen (46 mg/kg) konnten im Material nachgewiesen werden. Die Gipsform aus der Keramikindustrie fiel durch einen zu hohen pH-Wert (9,4) auf.

Die Gipsform und der Gipsleichtstein sind zwar gipshaltige Baustoffe, jedoch sind sie zunächst als Störstoffe anzusehen. Durch eine mechanische Aufbereitung allein können diese nicht in die Gipsindustrie zurückgeführt werden, da die Produkte nicht den Anforderungen des Verbandes der Gipsindustrie entsprechen.

Tabelle 1: Zusammenstellung der Qualitätsanforderungen des Bundesverbandes der Gipsindustrie e.V. [4]

Teil 1 Technische Parameter	**Zielwert**	**Teil 2 Gesundheitliche Parameter**	**Zielwert**	**Teil 3 Eluat-parameter [µg/l]**	**Zielwert**
Korngröße [mm]	≤ 1	Flourid [MA.-%]	< 0,02	As	<15
Feuchte [MA.-%]	≤ 5	Radioaktivität	< 0,5	Pb	<40
Calciumsulfat Dihydrat [MA.-%]	≥ 85	asbestfrei		Cd	<2
		As mg/kg	<4	Cr	<30
Org. Kohlenstoff TOC [MA.-%]	≤ 1	Sb	---	Cu	<50
		Be	<0,7	Ni	<50
sichtbare Verun-reinigungen	keine	Pb	<22	Zn	<150
		Cd	<0,5	Hg	<0,5
Geruch	neutral	Cr	<25	Phenole	<20
Magnesium-salze [MA.-%]	< 0,02	Co	<4		
		Cu	<14		
Natriumsalze wasserl. [MA.-%]	<0,02	Mn	<200		
		Mo	---		
Kaliumsalze wasserl. [MA.-%]	<0,02	Ni	<13		
		Hg	<1,3		
Chlorid [MA.-%]	<0,01	Se	<16		
ph-wert	5 bis 9	Te	<0,3		
		Tl	<0,4		
		V	<26		
		Zn	<50		
		PAK (EPA)	<0,2		
		S	Geruch		

3 Aufbereitung von Gipskartonabfällen

Derzeit wird an der Professur Werkstoffe des Bauens zusammen mit einem mittelständischen Unternehmen (GEMES Abfallentsorgung und Recycling GmbH) aus Thüringen geprüft, ob die Aufbereitung von Gipskartonabfällen mit herkömmlichen Aggregaten möglich ist, und wie sie zu modifizieren sind, um eine optimale Aufbereitung zu gewährleisten. Ziel ist es, ein Produkt zu erzielen, welches den Anforderungen des Bundesverbandes der Gipsindustrie genügt. Im Rahmen des Projektes werden verschiedene Aufbereitungstechniken aus Zerkleinerung, Klassierung und Sortierung bestehend, im Technikumsmaßstab untersucht. Hauptaugenmerk liegt dabei auf der Aufbereitung von Gipskartonplattenabfällen und den erreichten Sekundärrohstoffqualitäten.

3.1 Versuche

Zunächst wurden Vorversuche im Laborbackenbrecher durchgeführt. Durch Minimieren des Austragsspaltes des Brechers konnte die Aufbereitung optimiert werden. Während des Brechvorgangs wird der Karton durch Druck- und Scherkräfte vom Gips gelöst. Durch Fraktionieren des Brechgutes kann der Großteil des Kartons heraus sortiert werden (Abb. 3). In der feineren Fraktion sammelt sich das Gipsmehl und in der groben die Kartonreste.

Weiterführend wurden Versuche am Backenbrecher und Walzenbrecher im halbtechnischen Maßstab durchgeführt. Dabei wurde das Material im trockenen und im angefeuchteten Zustand aufbereitet.

3.2 Ergebnisse

Die Versuche mit dem Laborbackenbrecher Typ LKSB wiesen auf vielversprechende Ergebnisse hin. 81 M.-% des Aufgabegutes konnten mit nur einem Brechvorgang zu Gipsmehl <1 mm verarbeitet werden, was den allgemeinen Qualitätsanforderungen des Bundesverbandes der Gipsindustrie e.V. entspricht. Weiterhin konnte im Gipsmehl ein hoher Reinheitsgrad nachgewiesen werden. Der Gipsanteil in dieser Fraktion beträgt 90,5 M.-%.

Der Vergleich verschiedener Aufbereitungstechniken im halbtechnischen Maßstab zeigte, dass der Backenbrecher im Vergleich zum Walzenbrecher weitaus bessere Zerkleinerungsergebnisse erzielt. Im Walzenbrecher wird die Platte zusammen-gedrückt und durch Scherkräfte entsteht ein Riss mittig der Platte parallel zu den Kartonflächen. Eine Trennung des Kartons vom Gips wird dabei nicht bewirkt. Lediglich der sich lösende Gips an der Scherfläche fällt ins Feingut.

Beim Backenbrecher hingegen wird die Platte über den gesamten Querschnitt gebrochen. Somit entstehen die recht feine Gipsfraktion und die Grobfraktion mit hohem Kartonanteil. In dem Diagramm der Abbildung 4 sind die Massenanteile in den einzelnen Fraktionen im Backenbrecher und Walzenbrecher dargestellt. Im direkten Vergleich beider Diagramme wird deutlich, dass viel mehr Material beim Brechen mit dem Backenbrecher ins Feingut geht als beim Walzenbrecher. Das bedeutet, dass sich in der Grobfraktion des im Walzenbrecher gebrochenen Materials der Karton mit großen Gipsanhaftungen anhäuft. In der Feinfraktion hingegen sammeln sich nur kleine Mengen des gebrochenen Gipses aus dem Gipskern an.

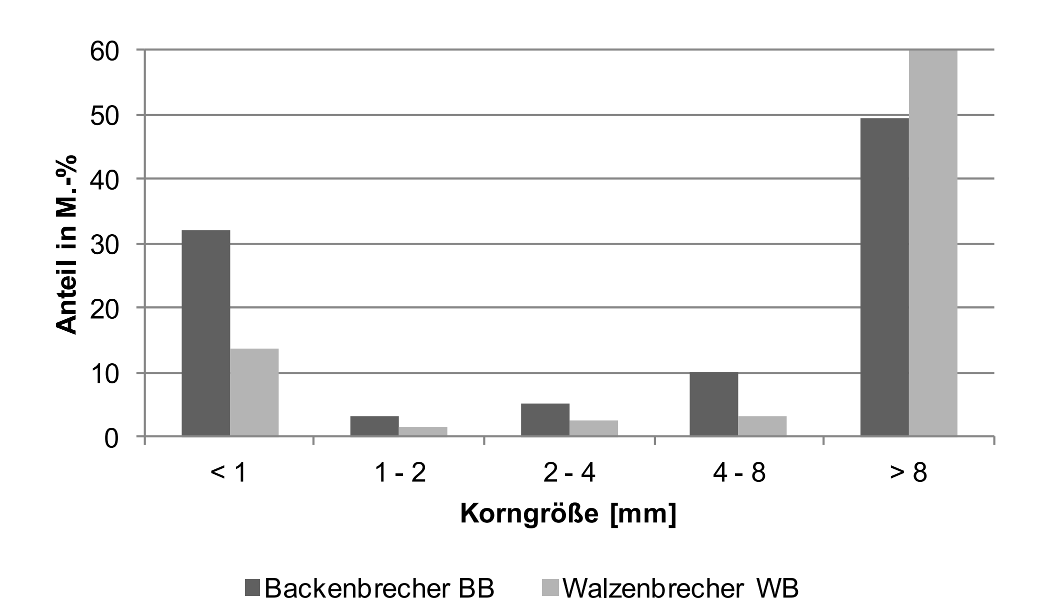


Abbildung 3: Masseanteile der einzelnen Fraktionen nach dem Brechen im Backenbrecher und Walzenbrecher [7]

Weitere Untersuchungen zeigten, dass eine Vorbehandlung der Gipskartonplatten mit Wasser verschiedene Effekte aufweist. Die Pappe löst sich während des Brechvorganges vom Gipskern viel besser als im trockenen Zustand. Sowie am Backenbrecher als auch am Walzenbrecher konnte dies beobachtet werden. In Abbildung 5 sind die Anteile der einzelnen Fraktionen der gebrochenen Gipsplattenabfälle dargestellt. Es wird deutlich, dass bei angefeuchtetem Material der Anteil der Grobfraktion sich verkleinert und folglich der

Feinanteil wächst. Bei einmaligem Brechen fallen schon über 45 % der Aufgabemenge in der Fraktion <1 mm an.

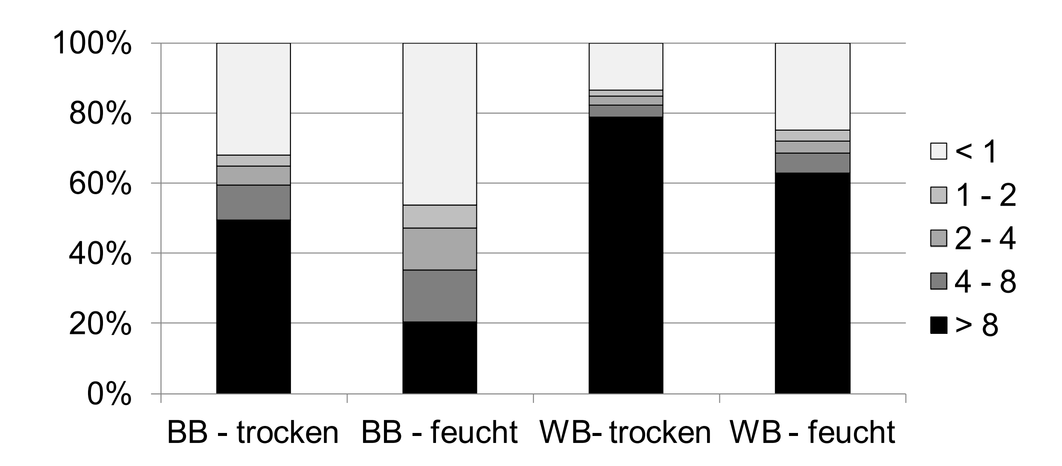


Abbildung 4: Masseanteile der einzelnen Fraktionen nach dem Brechen im Backenbrecher und Walzenbrecher im trockenen und angefeuchteten Zustand [7]

Da vornehmlich die Pappe die Feuchtigkeit aufnimmt, bleibt der Gipskern weitestgehend trocken, sodass eine anschließende Trocknung für die Verwendung in der Gipsindustrie nicht notwendig sein muss. Jedoch zeigte sich, dass das angefeuchtete Material eher zu Verstopfungen und Verklebungen in den Brechern führen kann, was weitere technische Lösungen erfordert.

4 Zusammenfassung

Für die Qualität aufbereiteter Gipsplattenabfälle ist die Zusammensetzung des Abfallmaterials von großer Bedeutung. Stör- und Fremdstoffe können sie maßgeblich beeinflussen. Deshalb ist es wichtig, schon im Vorfeld für relativ reines Ausgangsmaterial zu sorgen. Mögliche Maßnahmen sind den Rückbau selektiv zu gestalten, um eine sortenreine Trennung in Containern zu ermöglichen, und/oder Vorsortierungen vorzunehmen. Jedes Recyclingunternehmen sollte Annahme-kriterien definieren, um ein hochwertiges Recycling durchführen zu können.

Für die Aufbereitung von Gipskartonabfällen sind verschiedene Aggregate und Verfahren denkbar. Diese sollten jedoch genau auf die Qualität des Eingangsmaterials und auf die besonderen Bedürfnisse beim Gipsrecycling abgestimmt sein.

Literatur:

[1] Statistisches Bundesamt: Statistisches Jahrbuch Deutschland und Internationales, 2014

[2] Kreislaufwirtschaft Bau (KWB) c/o Bundesverband Baustoffe–Steine und Erden e.V.: Mineralische Bauabfälle Monitoring 2012, Berlin 2015

[3] T. Schulz, E. Linß, H.-M. Ludwig: Stoffstrommodelle zum Gipshaushalt in Deutschland. Tagungsband zur 2. Weimarer Gipstagung, Bauhaus-Universität Weimar, 2014

[4] Bundesverband der Gipsindustrie: Recyclinggips (RC-Gips) Erstprüfung für Recyclinganlagen, Qualitätsmanagement, Qualitätsanforderungen und Analyseverfahren, Dezember 2013

[5] Bunzel, Jörg-Michael: Recycling von rückgebauten Gipskartonplatten – Erfahrungen aus der ersten Gipsrecyclinganlage Deutschlands, Vortrag, 21. Abbruchtagung, Berlin 2015
[6] Oppermann, D.; Studienarbeit: Untersuchungen zur Recyclingfähigkeit von Gipsabfällen hinsichtlich der aktuellen Konzeption zum Gipsrecycling des Bundesverbandes der Gipsindustrie e.V., Weimar 2015
[7] Rittmeier, K.: Studienarbeit: Untersuchungen zur Aufbereitung von Gipsplatten an zwei verschiedenen Aggregaten bei zwei verschiedenen Materialfeuchten, Weimar 2015

Angela Eckart, Horst-Michael Ludwig

Entwicklung eines Mörtelsystems für sulfathaltiges und hydraulisches Mauerwerk

1 Einleitung

In Abhängigkeit von der Rohstoffverfügbarkeit (Gips- und Anhydritvorkommen) und von den Transportwegen wurde in Europa in bestimmten Regionen viel mit sulfatischen Baustoffen gearbeitet. Bekannte Gipsverwendungsgebiete in West- und Mitteleuropa sind das Pariser Becken, Main- bzw. Unterfranken, das Thüringer Becken, der Bereich um den Harz, sowie Nordostniedersachsen/Schleswig-Holstein. Bei der Errichtung von Bauwerken wurde sulfathaltiges Material in Form von Mörtel, Bruch- oder Werkstein verwendet. Mit der Erfindung des Portlandzementes und seiner schnellen Verbreitung ab Mitte des 19. Jahrhunderts wurde der Einsatz historischer Materialien verdrängt.
Heute stehen wir vor dem Problem der Instandsetzung vieler historischer Gebäude deren Mauerwerk sulfatisches Material enthält. Umnutzungen und statische Belange ließen Planer, Bauherren und ausführende Firmen in der Vergangenheit oft zu hydraulischen Materialien bei derartigen Sanierungen greifen. In der Folge kam es in den letzten 30 Jahren zu teilweise extremen Schadensfällen an Baudenkmalen infolge nachträglicher Ettringitbildung und der Entstehung von Thaumasit. Wie derartig geschädigte Bauwerke gerettet werden können ist bis heute eine ungelöste Frage.
Am F. A. Finger-Institut für Baustoffkunde wird derzeit ein Forschungsprojekt zu dieser Fragestellung bearbeitet. Auf der Basis eines Bindemittelpatentes wird ein Mörtelsystem entwickelt, welches im sulfatischen und hydraulischen Milieu stabil ist und daher für Sanierungen aller Bauwerke geeignet ist (sulfatisch, carbonatisch und hydraulisch gebundenes Mauerwerk, sowie bereits treibmineralgeschädigtes Mauerwerk). Es werden Rezepturen für Injektions- und Schaummörtel, sowie für Mauer-, Verfug- und Putzmörtel erstellt [s. Abb. 1]. Zur Validierung des Systems sind Dauerhaftigkeitsuntersuchungen zu Simulation verschiedener Praxisbedingungen (Salz- und Frostbelastung, Anwesenheit toniger Bestandteile) in Arbeit. Diese Untersuchungen werden im Vergleich zu auf den Markt befindlichen Materialien durchgeführt.

2 Bindemittelpatent

Grundlage aller Untersuchungen bildet das Patent DE 10 2009 024 200 B3 von Dr. F. Bellmann und Prof. Dr. J. Stark als Ergebnis eines DFG-Forschungsprojektes. Das patentierte Bindemittel ist sulfathaltigen und zementären Milieu stabil. Es kann latent-hydraulische Stoffe, künstliche Puzzolane, bis zu 5 M.-% Portlandzementklinker sowie einen Anreger enthalten. Während der Hydratation bilden sich C-S-H-Phasen mit einem geringen CaO/SiO_2-Verhältnis aus (ca. 0,8 – 1,2). Diese Phasen besitzen eine höhere Sulfatresistenz „…und sind nicht in der Lage, mit Calciumsulfat-Dihydrat (Gips) zu Thaumasit zu reagieren.“ [1]. Die Reaktionsprodukte des Bindemittels sind mit anderen Bindemitteln bzw. deren Reaktionsprodukten kompatibel.

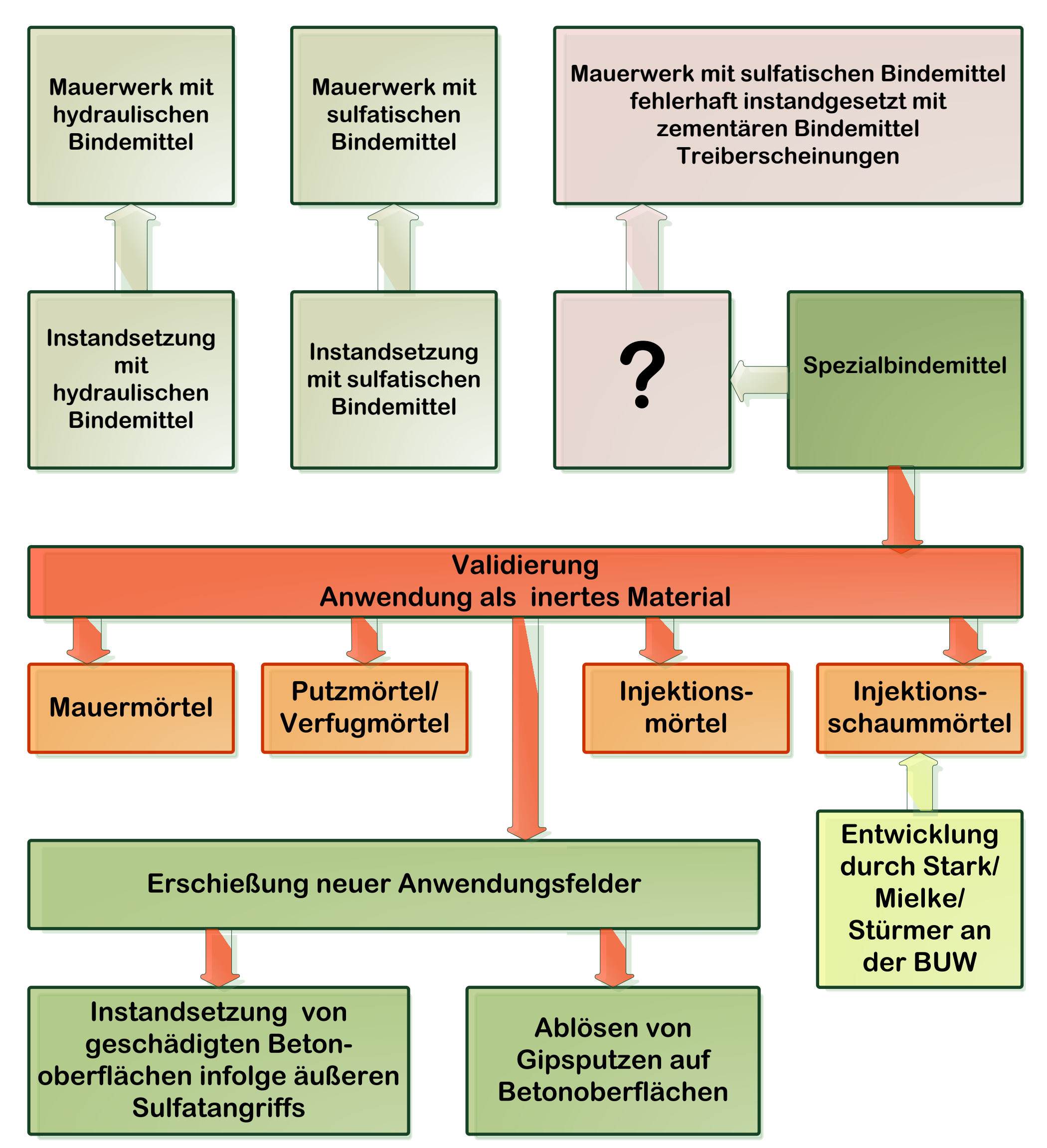


Abb. 1: Schema zur Einordnung des Projektes [2-5]

3 Nachuntersuchung einer Applikation des patentierten Bindemittels nach 5 Jahren Standzeit [6]

Im 4. Quartal 2009 wurden an der Stadtmauer Bad Frankenhausen Testflächen mit Mörtel aus dem patentierten Bindemittel saniert. Es kamen ein Schaummörtel und ein Verfugmörtel zum Einsatz. Das Originalmaterial der Stadtmauer in diesem Bereich besteht aus Gips- und Anhydritstein sowie aus Gipsmörteln. Im Verlauf der Nutzung (vor der Instandsetzung) wurde mit unterschiedlichen Mörteln ausgebessert unter anderem mit Mörteln welche hydraulische Anteile enthalten. Infolge dessen wurde bereits vor der Sanierungsmaßnahme Thaumasit nachgewiesen.
Eine erste Nachuntersuchung der Instandsetzungsmaßnahme mit dem patentierten Material nach 5 Monaten Standzeit ergab deutliche Ausblühungen des verwendeten Mörtels. Diese waren mit keinem Festigkeitsverlust oder Frostschäden verbunden. Lediglich in dauerhaft durchnässten Bereichen kam es zu einem Festigkeitsverlust der Mörtel. Bei weiten Nachuntersuchungen wurden einige Flankenabrisse dokumentiert.

Nach 5 Jahren Standzeit verstärkten sich die Flankenabrisse nicht. Ausblühungen wurden weiterhin beobachtet, allerdings in geringerem Maße als kurz nach der Anwendung. Festigkeitsverluste wurden nicht beobachtet. Somit kann das Material bis zu einem Zeitraum von 5 Jahren im nicht ständig durchfeuchteten Bereich als dauerhaft eingeschätzt werden.

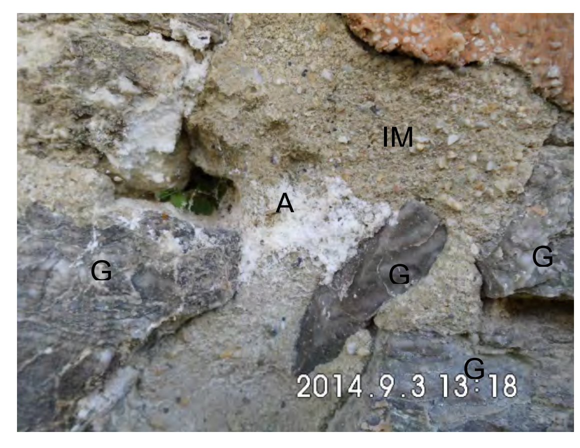




Abb. 2: Ausblühungen am Instandsetzungsmörtel (Ausblühung A, Gipsstein G, IM Instandsetzungsmörtel)
Foto: I. Mielke

Abb. 3: Beispiel für intakten Fugenmörtel
Foto: I. Mielke

4 Projektarbeit

In dem Projekt wird der Schritt vom Spezialbindemittel zum Mörtel vollzogen. Das beinhaltet den Einsatz des patentierten Bindemittels mit Gesteinskörnungen, Wasser und Zusatzmitteln für die oben beschriebenen Anwendungsaufgaben.
Die Hauptkomponente des Bindemittels aus der Grundlagenforschung ist Hüttensand.
Der entsprechend dem Patent verwendete Hüttensand zeigt nur mäßige hydraulische Eigenschaften (F3 < 1,5)[1], hat keine Portlandzementklinkeranteile, eine Oberfläche von 4260 [cm^2/g] (nach Blaine) und reagiert daher relativ träge. Er wird alkalisch angeregt. Alkalihydroxide stellen erwartungsgemäß das effektivste Anregermaterial dar. In der Praxis ist die Handhabung dieser hochalkalischen Komponenten problematisch. Insbesondere die starke Hygroskopizität dieser Materialien bewirkte in den durchgeführten Untersuchungen ein inhomogenes Erstarren. Eine Möglichkeit dem entgegenzuwirken ist ein Coating der Anregersubstanz, eine andere Alkalisalze zur Anregung des Hüttensandes zu verwenden.
Ein weiteres Problem bildet die Konzentration der Anregersubstanz in der Anmachlösung. Zur Gewährleistung einer effektive Anregung dürfen keine hohen Wasser-Bindemittel-Werte eingestellt werden. Dies erfordert ein stark optimiertes Zusammenspiel von Sieblinie und Zusatzmitteln.
Die Festigkeit beziehungsweise der E-Modul der Mörtel müssen an das zu sanierende Mauerwerk angepasst werden. Derzeit ist die Optimierung von Mauer-, Putz-, Verfug- und Injektionsschaummörteln in Arbeit. Für jede Anwendung sind besondere Technologien notwendig, welche getestet und optimiert werden. Der Injektionsmörtel ist bereits rezeptiert und wird momentan auf seine Beständigkeit getestet. Die

[1] F3 = $(CaO+CaS+0{,}5MgO+Al_2O_3)/SiO_2$

Testroutine der Beständigkeitsuntersuchungen erfolgt nach Zier/ Dreuse [7]. Viele bisherige Untersuchungen berücksichtigten lediglich die Verfügbarkeit von Sulfat als Reaktionspartner. An Sanierungsobjekten sind neben Sulfat, in unterschiedlichen Korngrößen, oft auch noch andere Reaktionspartner wie z.B. Salze, tonige und lehmige Bestandteile, Calciumhydroxid und Calciumcarbonat anzutreffen. Deshalb wird innerhalb des Prüfregimes:

- Die innige Durchmischung/Vermischung des patentierten Materials im Vergleich mit vorhandenen Sanierungsmaterialien mit den Baustoffen im Bestand getestet.
- Die Verträglichkeit der optimierten Mörtel mit tonigen und carbonatischen Bestandteilen nachgewiesen.
- Geprüft, ob die optimierten Mörtel unter verschiedenen Klimabedingungen stabil sind (Frost-Tauwechsellagerung, Nebelkammerlagerung, während der Simulation verschiedener Klimawechsel, Normallagerung).

Zusätzlich werden Randbedingungen für die Anwendbarkeit des Materials erarbeitet. Wichtige Fragestellungen sind:

- Welche Informationen sind zum konkreten historischen Mauerwerksbestand erforderlich?
- Bis zu welchen Gipsgehalten in den Mauerwerksbaustoffen sind die Mörtel einsetzbar?
- Unter welchen Bedingungen ist ein Einsatz nicht möglich?

Bei erfolgreicher Herstellung der genannten Mörtel sollen neue Anwendungsfelder für das Material erschlossen werden.

Neben den finanziellen Aspekten fehlgeschlagener Sanierungsmaßnahmen besteht das ideelle Ziel mit dem Projektabschluss einen wesentlichen Beitrag zur Vermeidung von Treibmineralschäden zu leisten, so dass kulturhistorisch bedeutsame Bausubstanz nicht durch die Treibmineralbildung unwiederbringlich zerstört wird.

5 Literatur/ References

1. Bellmann, F. and J. Stark, *Anorganisches Bindemittel und dessen Verwendungen*, D.P.-u. Markenamt, Editor. 2009.
2. Mielke, I.S., Sylvia; Stark, Jochen, *Hohlraumverfüllung mit Injektionsschaummörtelmauerwerksinjektion.* Bausanierung, 1994: p. 71-76.
3. Stürmer, S., *Injektionsschaummörtel für die Sanierung historischen Mauerwerks unter besonderer Berücksichtigung bauschädlicher Salze*. 1997, Bauhaus-Universität Weimar, Fakultät Bauingenierwesen, Finger-Institut für Baustoffkunde: Weimar. p. 237.
4. Stürmer, S., I. Mielke, and J. Stark, *Injektionsschaummörtel für die Bauwerkssanierung.* Wissenschaftliche Zeitschrift der Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar, 1994. **40**: p. 15-21.
5. WTA-Arbeitsgruppe, *Gipsmörtel im historischen Mauerwerksbau und an Fassaden, Merkblatt 2-11*. 2008, Wissenschaftlich-Technische Arbeitsgemeinschaft für Bauwerkserhaltung und Denkmalpflege e.V.
6. Mielke, I., *Testfläche mit Mörtelverfugung und Injektionsschaummörtel an der Stadtmauer bad Frankenhausen*. 2015, F. A. Finger-Institut für Baustoffkunde Weimar: Interner Bericht.

7. Zier, H.-W. and H. Dreuse, *Gips und Zement / Gips und Holz - Probleme bei der Sanierungsmaßnahmen?* IFS Bericht ed. I.f. Steinkonservierung. Vol. 42. 2012, Gips als Baugrund, Mörtel und Injektionsmaterial.

Ansprechpartner/ Autors:

Dipl.-Ing. Angela Eckart
Bauhaus-Universität Weimar
Coudraystr. 11
99421 Weimar
angela.eckart@uni-weimar.de

Univ.-Prof. Dr.-Ing. H.-M. Ludwig
Bauhaus-Universität Weimar
Coudraystr. 11
99421 Weimar
horst-michael.ludwig@uni-weimar.de



Yessimov, B.O., Adyrbayeva, T.A., Dubinina, Ye.S.

Acid-resistant ceramic brick on the basis of the new types of minerals

1. Indroduction

Chemically resistant ceramics allows reduce to significantly the consumption of expensive and scarce special steels and non-ferrous metals. Cheapness and durability of ceramic chemically resistant products make them quite particular.
A great demand for the acid-resistant materials forces to focus at their issue on the most accessible and cheap natural raw materials [1 - 6].
The problem of finding quality raw materials is one of the most important in the CIS countries, since most of the well-studied and well-known deposits of high-melting and refractory clays are in the territory of Russia and Ukraine.
At the same time, in of Kazakhstan there are very promising deposits of mineral resources suitable for this production [1-6]. This fact is confirmed by analytical review of the chemical and mineralogical composition and technological properties of minerals of South Kazakhstan region deposits of kaolinite-containing clays, nonplastics materials, plasticizers, fusing agent [1-6]. High-melting clays of Lenger, Keltemashatsky, Kaskasuysky, Mumbakansky and Baganalynsky deposits may become a major source for this production. Bentonite clays of Darbazinsky, Keles, Kyngraksky deposits can be considered as potential plasticizing components in the raw mix of acid resistant masses. Effusives type of tephrite basalts of Daubabinsky deposit, obsidians of Turbatsky and Kokpaksaysky deposits, quartz sand and quartzite of Grunch-Bulak, Karatyubinsky and Kozha-Tahtinsky deposits are of great interest as inert components. In the region there is wide variety of talc, feldspar and dolomite, which promote the formation of liquid phase during firing and reduce the sintering temperature.
Objective - develop new mass compositions and production technology of chemically resistant ceramics based on natural raw materials of the southern regions.

2. Experimental program

2.1. Raw Materials

Objects of research:
– high-melting and bentonitic clays, tephrite basalts, quartz sands, quartzites, wollastonites,
– composition of masses, production technology of import-substituting chemically resistant ceramics,
– physical and mechanical properties of the synthesized acid-resistant samples.
Procedure of work:
– complex chemical, mineralogical and petrographic and electron microscopic investigation of selected types of minerals,
– study of phase transformations in raw components in thermal effects and their impact on the physical and chemical properties of the obtained materials,
– mineralogical and petrographic study of the thermal behavior of the components under the conditions of joint heat treatment of developed batches,
– development of tailored composition and determination of technological parameters of obtained chemically resistant materials,

– complex studies of chemical and physic-mechanical properties of laboratory samples,
– selection of the most optimal charge composition and correction of acid-resistant brick production technology,
– preproduction of experimental-commercial samples of chemically resistant material,
– research and testing of pilot samples according to the requirements of the standard,
– analysis of the obtained theoretical and practical results,
– recommendations for the research results implementation into production.

2.2. Experimental Process

Lenger deposits high-melting clay consist of clay particles on 68-80% and и pertain to finely dispersed powder raw material. They in matter of Al_2O_3 – semiacid containing great amount of free quartz and colorific oxides of Fe_2O_3 and TiO_2, low in water-soluble salts of CaO and MgO, with noticeable predominance of K_2O compared with Na_2O and small content of sulphuric anhydride SO_3. On the mineral composition are kaolinite (d/n = 3,57; 7,16; 4.37; 4,47; 1,99), illite (d/n = 9,81; 4,97; 4,47; 3,68; 3,34; 2,56; 2,45; 2,13; 1,98; 1,65), glauconite (d/n = 3,31; 2,40; 1,66), quartz (d/n = 3,34; 1,54; 4,24; 2,12; 1,67; 2,23; 1,98; 1,5). In view of the our results, this clays pertain to unique group – kaolinite hydromicaceous admixed with.. quartz. sintering range of clays 150 – 200 ^{0}C, in caking index are medium-caking. Clays have fallow hard-textured potsherd at 1150 ^{0}C, but at 1200 – 1250 ^{0}C begin swell. Main ceramic properties of them respond recommendation of state standard 9169-75 «Raw materials loamy for ceramics industry. Classification» for clay raw materials, which is used in production of chemical-resistant wares.
Experiment confirm during burning of Lenger clays the mullite formation is carried out at a temperature, significantly nether than during burning of low-alkali kaolinite-type clay. Diagnosed by us specific features of high temperature solid-phase and phase inversions are used in the works of acidproof brick technology.
Basic physical and technical characteristics of laboratory samples of ceramics made from Lenger infusible clays after burning are shown in Table 1.

Table 1:
Basic physical and technical characteristics of laboratory ceramics samples made from Lenger unfusible clays

Burning temperature, ^{0}C	Fire shrinkage, %	Volume weight, г/см^3	Water absorption, %	Acid resistance, %
950	0,10	1,70	19,0	88,8
1000	1,82	1,73	18,0	94,1
1050	3,64	1,87	14,1	95,8
1100	7,75	2,12	7,0	96,2
1150	9,43	2,33	0,4	97,0
1200	7,60	2,06	3,5	98,3
1250	5,46	1,74	10,1	97,6

Tephrite basalts are chosen by us as a promising emaciated acid resistant natural material. The greatest practical interest among Kazakhstan is deposits tephrite of basalts Daubabinskoe deposit [2]. We take into account following data. Stoned-cast products with high-quality are obtained from Daubabinsky tephrite basalts by S.T.Suleymenov and T.A.Abduvaliev, acid resistance of stone-cast products from

Daubaby tephrite basalts relative to concentrated H_2SO_4 is 99,64% - 99,78%. Acid resistance materials received from tephrite basaltic glass in relation to concentrated H_2SO_4 is 99,76% - 99,80%; acid resistance of rock glass-ceramic is 98,54% - 99,10%. Other not insignificant kind minerals, are chosen by us as component of ceramic masses and natural acidproof brick are these quartz sands and quartzites. South Kazakstan possess considerable reserves of high quality glass and moulding sands [2]. Basic minefield of glass sands located in south part of South Kazakh region. Quartz sands of Fogelevsky deposits differ from others minefield homogeneousness as chemical so grain-size composition. Acid stability of average sample is determined by us the method of GOST 473.1-81 «Wares chemical-resistant and heat-stable ceramic. Method for determination of acid stability» is 99,08%.

Quartzites have no less industrially valuable variety of natural silica in southern Kazakhstan. It is recognised that Grunch-Bulak quartzites far the best in CIS. SiO_2 weighted average content in these quartzites in terms of block exceeds 97%. highest indicator of SiO_2 content reaches 99,5% in terms samples. There are rare in quartz grains of feldspar - acid plagioclase and K-feldspar, as well as fragments of siliceous rocks. Modification conversion of silica plays an important role in formation of ceramic products structure, which accounts for their strength and other characteristics. In this regard, character of transformations occurring during heating of pure silica and ceramic materials is of interest.

For getting laboratory samples of acid-resistant wares adopt following schematic. Clay were subjected to drying because of high air-dried moisture content. Grinding was carried out in a batch-operated rod mill, than was treated magnetically to remove any impurities. For more homogeneous mass two-step mixing was used - wet and dry. Maturing of finished mass is applied to improve the quality of products. Samples were molded in the form of cubes the size of 50×50×50mm. Drying was carried out into chamber driers at the maximum temperature of 100 ± 10 ^{0}C. Burning was carried out in the laboratory muffle furnace. The burning conditions were selected and adjusted during the study. Control of burning was carried out in parallel – by use of control and measuring apparatus and conventional pyroscope.

Compositions of acid-resistant wares based on compositions: " unfusible clay + tephrite basalts" (M5 - M8); " unfusible clay + quartzites" (M17 - M20) have special interest. Table 2 shows the results of laboratory research samples at temperatures 1000 - 1150 ^{0}C.

Table. 2:
Changes properties of laboratory samples of acid-resistant wares after burning

№ mass	Property during burning of temperature, ^{0}C											
	water absorption, %				acid resistance, %				compressive resistance, MPa (kgf/cm^2)			
	1000	1050	1100	1150	1000	1050	1100	1150	1000	1050	1100	1150
M5	14	10,5	7,3	6,5	95,1	96,7	97,2	97,3	14	10,5	7,3	6,5
M6	12,8	9,2	7,1	6,4	95,3	96,5	97,3	97,5	12,8	9,2	7,1	6,4
M7	11,6	7,9	6,7	6,3	95,8	96,7	97,4	97,6	11,6	7,9	6,7	6,3
M8	10,5	7,4	6,6	6,2	95,9	96,8	97,5	97,8	10,5	7,4	6,6	6,2
M17	15,4	12,9	8,9	6,5	95,1	96,1	96,3	97,3	15,4	12,9	8,9	6,5
M18	16,3	12,6	10,0	6,5	95,6	96,3	96,4	97,5	16,3	12,6	10,0	6,5
M19	15,5	15,7	12,2	6,6	95,7	96,4	96,8	97,7	15,5	15,7	12,2	6,6
M20	15,7	14,4	12,4	6,8	95,9	96,7	97,3	97,8	15,7	14,4	12,4	6,8

Determination of basic physical and mechanical properties of the fired samples is produced according to state standard 474-90 "Acid-resistant brick. Specifications".
Samples have a smooth surface and dense structure. Basic physical and technical characteristics of laboratory samples of acid-resistant bricks meet the requirements of operating standard (table 3)

Table. 3:
Basic physical and technical characteristics of the samples acid-resistant bricks

Name of indicator	Value for direct brick, arch and radial (state standard 474-90), class			Values for the samples
	А	Б	В	
Water absorption, %,	not above 6,0	not above 6,8	not above 8,0	6,2 - 6,5
Acid resistance, %,	at least 97,5	at least 97,5	at least 96	97,3 - 97,8
Compressive resistance, MPa,	at least 55,0 (550)	at least 50,0 (500)	at least 35,0 (350)	51,5- 52,6 (515 - 526)
Permeability to water, hour	48	36	24	48 - 50
Thermal resistance (number of thermal cycles)	3	3	2	3 - 4

Pilot batches of acid-resistant bricks based on infusible clays and tephrite basalts, as well as infusible clay and quartzite was released. Basic physical and technical characteristics of the acid-resistant brick samples comply with current standards (table 4).

Table. 4:
Basic physical and technical characteristics of the samples acid-resistant bricks pilot batch

Name of indicator	Value for direct brick, arch and radial (state standard 474-90), class			Values for the samples
	А	Б	В	
Water absorption, %, not above	6,0	6,8	8,0	6,4-6,5
Acid resistance, %, at least	97,5	97,5	96	97,4-97,8
Compressive resistance, MPa, at least	55,0	50,0	35,0	51,6-51,8
Permeability to water, hour	48	36	24	48
Thermal resistance (number of thermal cycles)	3	3	2	3

High rates of technical properties of the synthesized samples of acid-resistant wares are to a fortunate feature of phase composition and texture.

Production scheme of new in composition of components of acid-resistant brick based on unfusible clays and natural mineral admixture was developed.
Based on the study of the chemical and mineral composition, technological properties, physical and chemical processes and phase transformations during burning conducted a series of experiments to find favorable conditions of synthesis. The most optimal combination of the following parameters was chosen of all the possible options: composition - clays 80-95% and nonplastics additives of 5-20%, the maximum grain size of the clay 0,5 mm, the maximum grain size of nonplastic is 2 mm, molding is plastic making, the burning temperature1100 – 1200 ^{0}C.

3. Results and discussion

Our studies (Adyrbaeva, 2002) of old acid resistant bricks at sulfuric acid production and analysis of their results confirms that process of corrosion of lining bricks in the production of sulfuric acid followed by loosening of the surface layer, gradually extending deep into the potsherd. All oxides interact with acid (including SiO_2), if they didn't form chemically stable compounds during firing. Acid resistance of ceramics depends on the physico-chemical properties of the potsherd. Salt deposition in the capillary pores of potsherd causes stress and, as a consequence, leads to an acceleration of its destruction. Mullitization of potsherd and crystallization of the free silica has a positive effect on the acid resistance of the ceramic products. The composition and quantity of the liquid phase also has a significant influence on the properties of acid-resistant ceramics. In our view, and many other researchers, acid resistance of potsherd depends on the mineral composition of clays, nonplastics and on the degree of their heat treatment. Direction occurring during ceramic burning process and degree of their complete depends on the nature of raw materials, the composition of the mass, gas and the temperature conditions of the furnace [1].
In carrying out our work, we take into account all the factors that ensure the properties of chemically resistant ceramic - feedstock, processing methods for its preparation of mass and production of semi-finished products and heat treatment.
The chemical composition of products has a great influence on their quality and service durability. It can be adjusted according to the conditions of their service durability by changing the content of the main components in the mass or adding some oxides.
The mineral composition and structure of the products determine their mechanical strength, porosity, thermal and chemical resistance and others. Our experimental data show that the solubility of the acid-resistant bricks in acids increases with decreasing mullitization degree of products. At that sulfuric acid is more aggressive solvent shard of Al_2O_3 from potsherd than nitric and hydrochloric acid.
When designing of compositions and technology of acid-resistant wares is particular attention to the possibility of regulation of pore formation in the products. Preparation products with minimum porosity is an important task.
Thermal stability of products depends on the composition mass, grinding fineness, burning conditions, the product configuration, thermal conductivity, coefficient of linear thermal expansion and other properties of the ceramic body.
As any silicate material, acid-resisting ceramic must have the necessary mechanical strength in compression, flexural, tensile, and impact resistance.
According to the standards of chemically resistant ceramics, working at temperatures below zero, should be sufficiently frost-resistant and withstand 25-fold the freezing and thawing.
Studies have confirmed that the main type of raw materials are sintering refractory and unfusible clay refractory 1350 ^{0} C and above. Practice make possible consider suitable

clay with content of SiO_2 in the range 55-65%, Al_2O_3 - 22-35%, Fe_2O_3 to 3,5 - 4%, oxides of alkaline earth metals - up to 2-3%, and the alkali oxides - to 3,5 - 4 %. Applied clay should be average- and high plasticity with the number of plasticity over 15 and have good binding strength.
Released during the thermal decomposition of illite and glauconite lattices R_2O oxides to form an alkaline silicate melt at relatively low temperatures, in which is Al_2O_3 dissolve and then the formation of a mullite phase. Formation of mullite occurs predominantly in the form of fine crystalline precipitates in the range of 1100 - 1150 ^{0}C.
With the increase of burning temperature of studied clays the amount of alkali silicate melt increases. Due to the ratio Fe_2O_3:R_2O in favor of the first part of the proceeds Fe_2O_3 in the glass phase, and the rest part is allocated in the form of hematite phase. Part of the iron may enter into mullite, what promote increasing of acid resistance.
Effusives of type tephrite basalt and quartzite have undoubted interest as inert component.

4. Conclusions

Is installed promising mineral resource base of the South-Kazakhstan region for production of acid-resistant ceramic products.
Necessary for the synthesis of chemically resistant ceramic types of natural mineral raw materials were selected, the nature of the influence of chemical and mineralogical composition, raw materials and solid phase transformations during their heat treatment on the formation, structure, phase composition, technological and physico-mechanical properties of products was determined.
Разработаны новые составы масс и технология высокоэффективной химически стойкой керамики на основе легкодоступных и дешевых видов полезных ископаемых из отечественных месторождений.
New compounds of the masses and high-technology chemically resistant ceramics based on readily available and cheap minerals from domestic deposits were developed.
Selection of optimum composition of the batch, technology of acid-resistant brick was implemented.
Получены промышленные образцы химически стойкой керамики в заводских условиях.
Production prototypes of chemically resistant ceramic in plant conditions were obtained.
The tests of pilot samples of chemically resistant ceramic were carry out.
The opportunities of the organizations first in Kazakhstan production of chemical-resistant ceramics and problem solution import substitution were proved.

References

[1] Adyrbaeva T.A.: (2002). *Development of technology for the production of acid-resistant ceramics based on minerals and waste industry in Southern Kazakhstan*: the dissertation for the degree of Cand.Sc. {Engineering}. M. Auezov South-Kazakhstan State University. -Shymkent,132p.

[2] Bishimbayev V.K., Yessimov B.O., Adyrbaeva T.A., Rusnak V.V. and Egorov V.V. *Mineral resources and technological base of the South Kazakhstan cluster construction and silicate materials*. Monograph. -Almaty: Rarity, , 2009г. -270p.

[3] Adyrbaeva T.A., Yessimov B.O., Aldaberganov S.K.(2005). *Glauconite refractory clays in the acid-resistant ceramic production technology* // Magmatic,

metasomatic formations and associated mineralization: Mater. Intern. Scien. Conf. -Tashkent, 2005– pp. 119-120

[4] Adyrbaeva T.A., Yessimov B.O., Suleimenov J.T. and Dubinina E.S.(2013). *Technology recycling of used acid-resistant bricks* // International Journal of applied and fundamental research. -Moscow,№6. –pp.100-101.

[5] Yessimov B.O., Adyrbaeva T.A. and Dubinina E.S.(2013). *On the problem of raw material supply, acid production of ceramics*. Abstracts of the International Scientific Conference "Physical and chemical problems in technology of refractory non-metal and silicate materials". -Dnepropetrovsk, pp.25-26.

[6] Yessimov B.O., Adyrbaeva T.A. and Aldaberganov S.K.(2013). *Local mineral resources production of acid-resistant ceramics*. Collection of works II- scientific-practical seminar with the participation of foreign experts, dedicated to the 50th anniversary of the Department "Technology of building materials, products and designs" institute. -Tashkent, Vol.2. –pp.154-156.

Autors:

Yessimov B.O.
M. Auezov South Kazakhstan State
University,
Tauke khan 5
Shymkent, Republic of Kazakhstan, 160000

boyessimov@gmail.com

P.Sachartschenko, A.Gavrisch, W.Onoprienko, J.Iwastschenko

Baustoffmarkt der Ukraine. Moderne energieeffiziente Wandbaustoffe: Problemstellung und Forschung

Die Entwicklung der Marktwirtschaft in der Ukraine zwingt die Baustoffproduzenten zur Erhöhung der Wettbewerbsfähigkeit ihrer Produkte. Im Bereich der Wandbaustoffe erfolgten tiefgreifende Veränderungen: die Herstellung der keramischen Ziegelsteine ging von 7 Mrd. Stück 1990 auf 0,9 Mrd. Stück 2014, der Kalksandsteine – von 2 Mrd. Stück auf 0,4 Mrd. Stück in entsprechender Zeitperiode zurück. Die Produktion von dampfgehärtetem Porenbeton wuchs dagegen in der gleichen Zeit von 0,4 Mio. m^3 bis 3,2 Mio. m^3. Diese Veränderungen sind sowohl mit der zweifachen Verringerung des Bauvolumens einerseits, als auch mit dem konstruktiven Wandel in den Bau-technologien andererseits verbunden. 2014 errichtete man mehr als die Hälfte der Wohnungsbauten nach der modernen sogenannten Gerüst-Monolith-Bauweise, nach der die tragende Konstruktion (Kolonen und Zwischendecken) aus bewehrtem Stahlbeton und die Außen- und Innenwände – aus verschiedenen Wandbaustoffen errichtet werden. Für die Innenwände werden Kalksandsteine, Porenbetonsteine oder Trockenbausysteme eingesetzt [4; 7]. Da die staatlichen Normen für den Wärmedurchlasswiderstand der Außenwände dreifach gewachsen sind, spielen bei deren Errichtung die im Autoklav behandelten Porenbetonerzeugnisse eine immer größere Rolle.

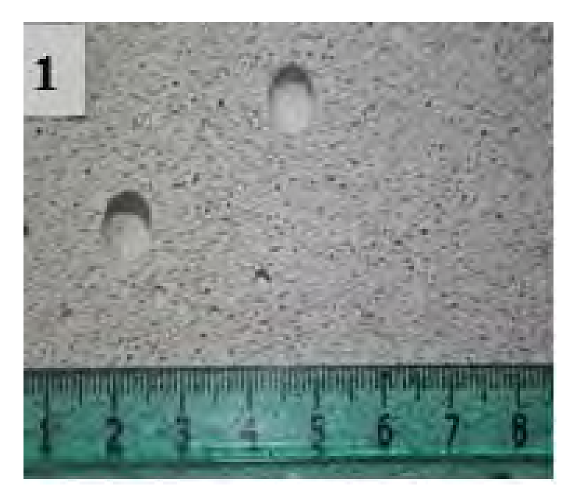
An der Kiewer Nationalen Universität für Bauwesen und Architektur werden in den letzten 10 Jahren die Forschungen durchgeführt, die mit der Verbesserung der Struktur sowie mit der Erhöhung der physisch-technischen Eigenschaften der Erzeugnisse aus Porenbeton verbunden sind. Außerdem werden neue Komposita auf der Silikat- und Gipsbasis sowie neue Produkte mit verbesserten Eigenschaften auf deren Grundlage geschaffen [1, 2, 3, 5, 6]. Schließlich erforscht man Konsumeigenschaften der Baustoffe auf der Etappe deren Auswahl und Verwendung.

In den Porenbetontechnologien wird nach den neuen porenbildenden Materialien geforscht sowie nach dem Einfluss der Zugabe von Gipsstein auf die Prozesse der Strukturbildung in der Betonmasse vor der Behandlung im Autoklav. Es wurde nachgewiesen, dass die Nebenprodukte der Produktion von Ferrosilicium als zusätzliches porenbildendes Material bei der Herstellung der dampfgehärteten Poren-betone verwendet werden können. Es wurden außerdem neue feinkörnige Natur- und industrielle Abfallprodukte getestet, die vor der Anwendung keine weiteren Zerkleinerung bedürfen.

Die Erforschung der Prozesse der Porenbildung sowie der Dynamik der Erhöhung plastischer Festigkeit der vorbereiteten Rohstoffmasse vor der Behandlung im Autoklav wurde anhand der Baunormen 277-80 durchgeführt. Für die Untersuchung der physisch-mechanischen und wärmephysischen Eigenschaften der Porenbetone

wurden Musterblöcke mit der Abmessung 10x10x10 cm genutzt. Die Muster wurden aus den Produkten gesägt, die nach Vibrations-Schlag- und Gusstechnologien im Werk der Gesellschaft „AEROC“ in der Stadt Obuchiw Kiewer Gebiet hergestellt wurden. Die Untersuchung wurde nach traditionellen Methoden und normativen Dokumenten durchgeführt. Die Mikrostruktur der Porenbetone wurde mit Hilfe Röntgen-Phasen- und Differenz-thermischer Analyse untersucht. Außerdem wurde Elektronen-Raster- und Transmissionsmikroskopie benutzt, um die Aufnahmen der Neubildungen zu bekommen.

Auf dem Bild 1 sieht man die Makrostruktur der Muster von werksüblichem Porenbeton mit der Rohdichte 400 kg/m^3, die durch feinkörnige Zusätze der Kieselerde (6%) sowie durch den Gipsstein (5%) und die Zugabe von 20% des Rückschlamms modifiziert wurde.



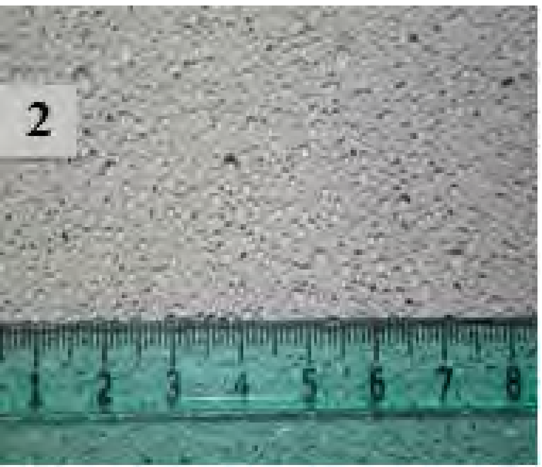


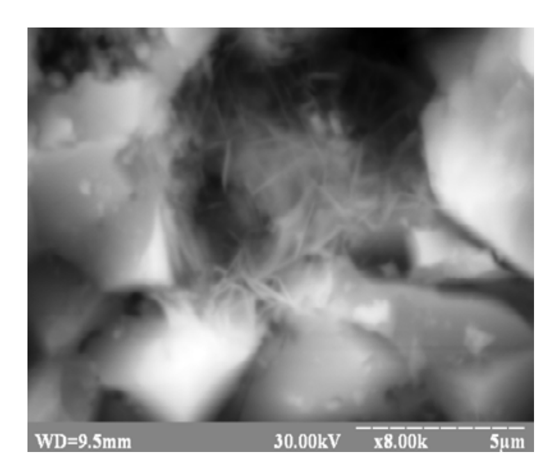


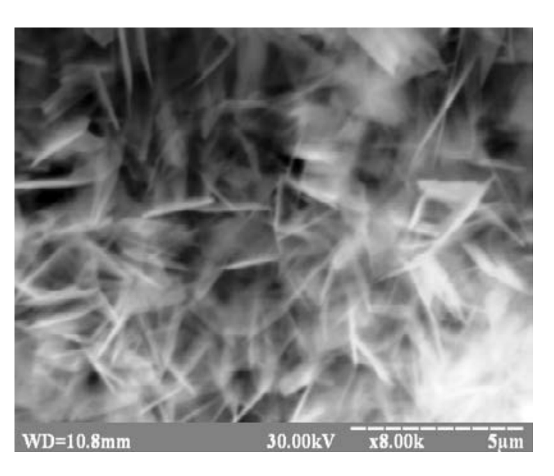
Bild 1. *Makrostruktur der Muster von Porenbeton:*

1) *Gemisch nach der Werkstechnologie;*
2) *mit feinkörnigen Zusätze der Kieselerde;*
3) *mit der Zugabe des Gipssteines.*

Die Analyse der Resultate der Kinetik der Veränderung der Druck- und Zugfestigkeit zeigt, dass der Zusatz der feinkörnigen Kieselerde die Grenzparameter der Druckfestigkeit auf 37% und die mittleren Werte auf 30% erhöht. Die Zugabe des Gipses erhöht die Grenzwerte auf 28% und die mittleren – auf 25%. Die Zugfestigkeit wird entsprechend auf 15% und 14,3% sowie auf 8,2% und 5,7% höher.

Die Mikrostruktur der Porenbetonmuster nach der Behandlung im Autoklav veränderte sich erheblich: es bildeten sich verdeckte Kristallphasen der Calcium-Hydrosilikate. Die Zugabe der feinkörnigen Kieselerde führte zur Ausbildung der Struktur, die die verlängerten Kristalle der Calcium-Hydrosilikate sowie Ferrum-Silikate enthält. Nach der Modifizierung des Gemisches mit Gips erscheint die Struktur als schuppenförmige Kristalle von Calcium-mono-sulfo-hydro-aluminat ($CaO \cdot Al_2O_3CaSO_4 \cdot 12H_2O$) und Gips sowie als abgeschlossener Kristallbau von Calcium-Hydrosilikat (Bild 2).





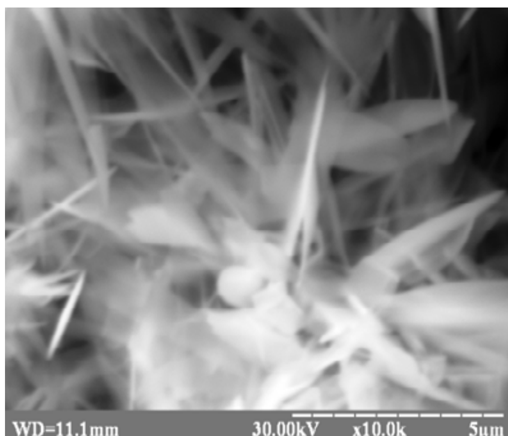


Bild 2. *REM - Aufnahmen der Mikrostruktur der Muster von Porenbeton:*

1) *Gemisch nach der Werkstechnologie;*
2) *mit feinkörnigen Zusätze der Kieselerde;*
3) *mit der Zugabe des Gipssteines.*

Der Einsatz dieser Forschungsergebnisse in der Technologie der Porenbetonherstellung brachte als Resultat ein Produkt mit der Rohdichte 300 kg/m^3 mit der

Erhöhung der Festigkeitsklasse von B 0,75 bis B 2,0 und Frostbeständigkeit F 50 sowie ein weiteres Produkt mit der Rohdichte 400 kg/m^3, B 1,5 bis B 2,5 und F 100.

Die weitere Arbeit an der Verbesserung der Porenbetonstruktur ist mit der Schaffung der grobporösen Material der wechselhaften Zusammensetzung verbunden, das die höheren Akustikeigenschaften aufweist und gleichzeitig als konstruktives sowie als konstruktiv-wärmedämmendes Material auftreten kann (800 – 250 kg/m^3) (Bild 3).



Bild 3. *Makrostruktur der Muster von Porenbeton der wechselhaften Zusammensetzung (Rohdichte 800 kg/m^3 unten und 250 kg/m^3 oben)*

Da im Innenbereich die Trockenbauweise relevant ist, wird weiterhin an der Verwendung von Gipsbauplatten als Brandschutzbekleidung von Bauteilen geforscht. Die Untersuchungen an der Bauuniversität Kiew gingen dabei in zwei Richtungen: um Feuerwiderstand der Feuerschutzplatten zu erhöhen versuchte man Glasrowing durch Basaltfaser zu ersetzen sowie durch die Zugabe von Zeolith auf die Struktur des Gipskerns einzuwirken. Im Ergebnis der durchgeführten Tests wurde nachgewiesen, dass die Verwendung von Basalt- anstatt Glasfasern sowie die Zugabe von Zeolith die Feuerbeständigkeit der industriell produzierten Muster von GKBF wesentlich (ca. 10%) verbessert haben [8].

Ein wichtiger Faktor zur Schaffung der Komfortbedingungen im Wohnungsbau ist eine gute Schalldämmung der Trennwände zwischen einzelnen Wohnungen. Unsere Untersuchungen zeigen, dass Kalksandsteine in dieser Hinsicht eine optimale Lösung bieten. Sie haben eine hohe Rohdichte, deshalb entspricht eine Trennwand aus Kalksandstein mit der Dicke eines Normativziegelsteines dem Schalldämmindex der Baunormen. An der Erhöhung der Schallschutzeigenschaften von Kalksandsteinen wird weiter geforscht.

Gebäude können also mit einer ganzen Palette unterschiedlicher Baustoffe erstellt werden. In der Praxis erscheint als wichtiges Problem die Auswertung der Produkt-

eigenschaften in der Etappe der Auswahl der Baustoffe und deren Anwendung. Oft wird dabei übersehen, dass die einzelnen Produkte sowohl in ihrer Qualität als auch in der gegenseitigen Abstimmung voneinander abweichen können, so dass die geforderte Funktionstüchtigkeit des Gebäudes in Frage gestellt ist. Bei der Auswertung der Gesamtheit der Eigenschaften eines Produktes verwendet man üblicherweise qualimetrische Analyse. Jede Eigenschaft bekommt dabei eigenen Koeffizient der Wichtigkeit. Diese Gewichtungsfaktoren werden im Planungs- und Fertigungsprozess benutzt, um Baustoffe auszutauschen.

Die Tendenzen der Marktentwicklung zeigen jedoch, dass oft ganz andere Gewichtungsfaktoren im Kaufentscheidungsprozess eines Kunden eine Rolle spielen. Die Problematik des Kundennutzens bei der Auswertung der Gesamtheit der Eigenschaften eines Baustoffes wird oft außer Acht gelassen. Der Vergleich der qualimetrischen Eigenschaftenanalyse mit der Nutzwertanalyse, die in Marketing üblich ist, zeigt nicht immer direkte Abhängigkeit: hohe qualitative Eigenschaften – hoher Kundennutzen. Es gibt Ausnahmen, die in erster Linie mit den subjektiven Einschätzungen des Kunden verbunden sind. Im Lehrstuhl für Warenkunde und Kommerztätigkeit im Bauwesen an der Bauuniversität Kiew forscht man an der Problematik der Gewichtungsfaktoren folgender Eigenschaften der Baustoffe: leicht – schwer (Trockenbau – Massivbau); nagelbare und nicht (schwer) nagelbare Mauersteine, Bauplatten, Putze; Farbe des Materials; Wärmeleitfähigkeit; Feuerbeständigkeit; hygienische, ökologische Faktoren u.a.m.

Somit schaffen moderne Baustoffsysteme und Technologien eine innovative Ware – ein modernes komfortables Bauwerk, das hohe Funktionstüchtigkeit gewährleistet sowie gleichermaßen statische Erfordernisse wie auch Anforderungen an den Wärme-, Schall- und Brandschutz oder Raumakustik erfüllt.

Literatur:

1. Захарченко П.В. Шляхи вдосконалення технології виробництва газобетонних виробів автоклавного твердненя / П.В. Захарченко, Н.О. Щербина // Науково-технічний збірник "Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка". - К.: ДП НДІБМВ, 2007. - Вип. 24. - С. 33-36.
2. Захарченко П.В. Використання відходів феросплавного виробництва при виробництві виробів з газобетону автоклавного твердненя / П.В. Захарченко, Н.О. Щербина // Науково-технічний збірник "Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка". - К.: ДП НДІБМВ, 2009. - Вип. 31. - С. 16-20.
3. Investigation of the Composite Material with Inclusiona of Autoclaved Aerated Concrete Chips / [P. Zakharchenko, P. Kuprjenko, N. Scherbina, N. Pivenj, M. Sinica, G. Sezemanas, D. Mikulskis, M. Kligys, V. Cesnauskas] // Materials Science. ISSN 1392-1320. - Vol. 15.№4. - Lituva, 2009. - Pp. 356-362

4. Zakharchenko P.V. Merchandising valuation of modem constraction materials market development in Ukraine / P.V. Zakharchenko, O.M. Gavrysh, N.O. Scherbina // Quality Special issue of the Romanian Journal "Calitatea - acces la success", Year 11, JSTo 116, September 2010. - ISSN: 1582-2559. - Pp. 1017-1022.
5. Газобетон автоклавного твердения, модифицированный гипсом /П.В. Захарченко, Н.А. Дюжилова, Д.Г. Рудченко, Т.Д. Приходько // Технологии бетонов. Информационньїй научно-технический журнал - 2011, - №1-2 . - С.32-36.
6. Довідник по ринку матеріалів для внутрішнього облаштування та оздоблення приміщень (за даними 2013 року). Щорічне видання. За загальною редакцією к.т.н., професора П.В.Захарченка. – К.: КНУБА, 2014. – Вип. VI.
7. Sachartschenko P.W., Gawrisch A.M. Baustoffe aus anorganischen Bindemitteln mit dämmender Funktion – Trend des nachhaltiger Bauens in der Ukraine. 18. INTERNATIONALE BAUSTOFFTAGUNG. 12.-15. September 2012. F.A. Finger - Institut für Baustoffkunde. Bauhaus-Universität Weimar. Bundesrepublik Deutschland. Ibausil. TAGUNGSBERICHT – BAND 2. P.p. 2-1334 – 2-1338.
8. Sachartschenko P., Kalugina O. Verwendung von Gipsplattenmaterialien als Brandschutzverkleidung von Bauteilen. Tagungsbericht der 1. Weimarer Gipstagung. 30. – 31. März 2011. Finger - Institut für Baustoffkunde. Bauhaus-Universität Weimar. S.163 – 176.

Verfasser:
Prof. Dr. Petro Sachartschenko, Prof. Dr. Alexander Gavrisch, Walerij Onoprienko, Julia Iwastschenko
Kiewer Nationale Universität für Bauwesen und Architektur
Wosduchoflotskij Prospekt, 31
03680 Kiew, Ukraine
tkd362@ukr.net

Lesovik V.S., Puchka O.V., Shubin I.L., Vaysera S.S.

The Theoretical Basis Of Designing The New-Generation Soundproof And Heat Insulating Glass Composites

The natural calamities and technogenic accidents of various origin, catastrophes and other adverse factors put a task of surviving in such extreme conditions. Along with problems of air, soil and water pollution, the world has faced a problem of noise control. This is conditioned by the fact that the adverse effect of noise on human organism, on animals and plants is an established fact. The noise pollution of the environment is a very serious problem. The hearing of the inhabitants of megacities is 28-30% worse, than that of the inhabitants of the countryside. This sets a task of developing new soundproof and heat-insulating materials to provide the human safety, as people spend 80% of their lives surrounded with building materials.

A theoretical basis for developing new high-efficient materials is geonics (geomimetics) – a new promising scientific direction, which, unlike bionics, uses the findings of inorganic world's research for designing new technologies of composite production and optimizing the system «human-material-environment» etc. [1-3]. As the great Chinese philosopher Confucius (591-479 B.C.) said: «To be an honorable member of the society, we must make our knowledge of nature more profound. Only nature can give life energy and inspiration to a human and to society». Geonics allows developing a theoretical basis of synthesizing new-generation materials, studying the natural analogues, the information of natural rocks origin, its structure and texture characteristics.

The chemical, physical and biological influence of environment on human and on building materials is changing rapidly and becomes the main criteria at designing the up-to-date residential and municipal buildings [4,5]. Due to the peculiarities of geographical position and harsh climatic conditions Russia has to spend a large amount of energy resources for heating buildings and constructions of various purposes. Enhancement of commercial development areas of Extreme North and Siberia, exploration of Arctic regions requires designing new building materials, which can resist rapid temperature changes and would have high strength, heat-insulating and acoustic characteristics.

Nowadays the comfort of the human dwellings is determined by the factors, shown in the diagram (fig.1).

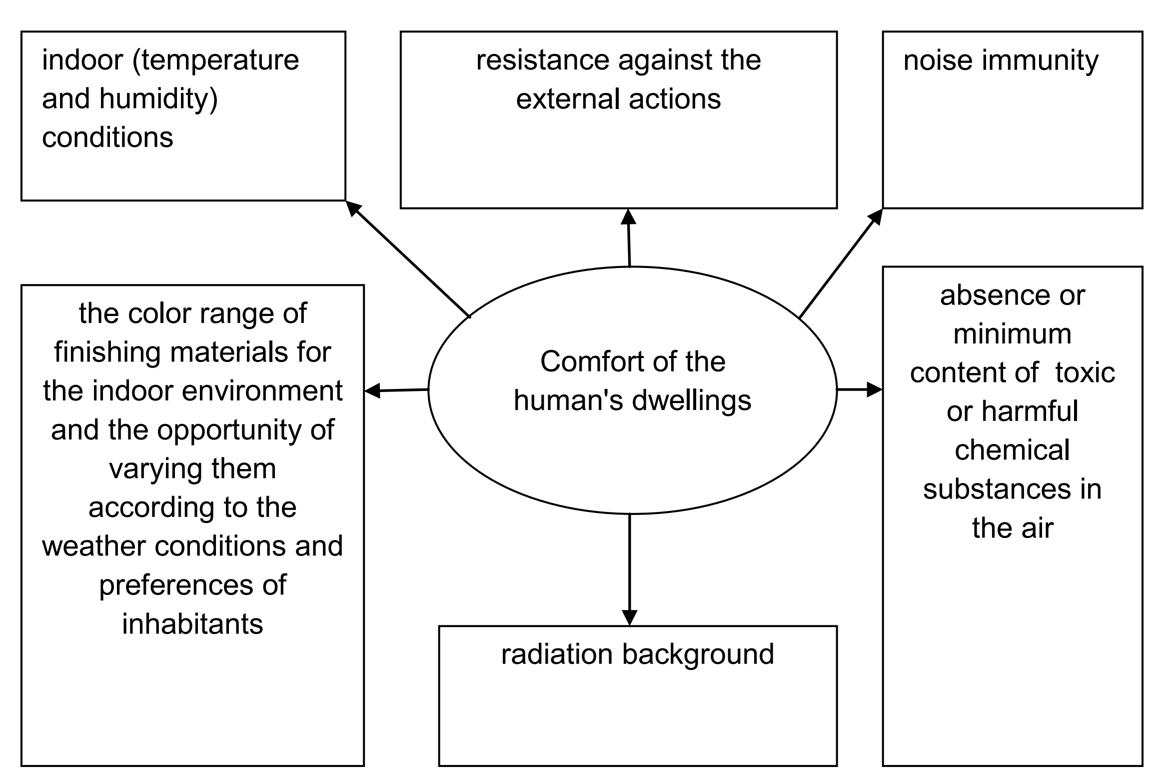


Figure 1. The comfort of living facilities

In this regard the role of soundproof and heat-insulating materials is determining for creating such conditions. The heat-insulating and soundproof materials and products are materials of functional purpose. The first of them are designed for heat insulation, the others are designed for acoustic comfort in buildings. The attempt to unite these two types of material in a single composite is conditioned by the fact that they have much in common, from raw materials and production technology to their structure and properties (e.g., high porosity and low density).

Heat-insulating and soundproof materials allow not only improving the service conditions of buildings, but also saving a considerable amount of materials (brick, cement, timber and metal), distinctly reducing the weight of constructions and overall costs for erecting buildings, as well as increasing the level of constructional works industrialization [6]. The sound-absorbing materials and partially soundproof ones are similar by their structure and methods of their obtaining to heat-insulating materials. Along with a certain similarity between soundproof and heat-insulating materials, they still have a significant difference. This concerns, in the first place, their morphology and the particular properties, resulting from it, which determine the functional application. If for heat-insulating materials it's more desirable to have the closed pores, for soundproof materials the interconnecting and smaller pores are more preferable. Such requirements to the structure of soundproof materials are caused by the following reasons.

The acoustic energy, falling on the enclosure surface, is partially absorbed by it, partially reflected, and partially goes through it:

$$I_{пад} = I_{погл} + I_{отр} + I_{пр} ,$$

where $I_{пад}$, $I_{погл}$, $I_{отр}$ and $I_{пр}$ is the intensity of incident, absorbed, reflected and penetrated sound respectively. The sound-absorption coefficient is determined as the ratio of the absorbed sound intensity to the incident sound intensity:

$$\alpha = I_{погл} / I_{пад} .$$

In porous materials the air oscillations, caused by sound pressure on the surface of material, spread through the pores with subsidence, conditioned by the viscosity and friction near their walls. When a sound wave goes through the material, it causes the oscillative motion of air in its pores, and the smaller pores create the higher resistance than the larger ones. The air motion in it is slowed down, and, as a result of friction, part of the mechanical energy transforms to thermal energy. The specific acoustic impedance of the medium is determined by the formula [7]:

$$\rho c = Z / S ,$$

where ρ – the medium density; c – sound velocity; S – pore section area; ρ c – specific acoustic impedance, Z – resistance to sound propagation at the alteration of the section of the pore (or of communicated channel).

As we can see from the formula, the smaller is the diameter of the pore or of the channel between the interconnected pores, the higher is the acoustic resistance and, as a result, the higher are soundproof and sound-absorbing properties of the porous material. But, besides the high soundproof and sound-absorbing ability, the sound insulating materials should meet the other requirements. The sound-absorbing materials must meet the higher, in comparison with heat-insulating materials, requirements, concerning the mechanical strength and decorative qualities, as they are used for wall covering indoors. As well as the heat-insulating materials, they must have low water absorbability, low hygroscopicity, good fire-resistance and biostability.

Since ancient times the humanity uses natural materials of various origin, trying to reproduce the geological processes of rocks and minerals formation to develop the building materials production technologies. For example, conglomerate is the analogue of coarse aggregate concrete, sandstone is the analogue of fine-aggregate concrete, the scouring of primary deposits with water streams is the analogue of plasterwork in buildings and constructions etc. Among the efficient natural inorganic soundproof and heat-insulating materials we can single out pumice and tuff.

Pumice is a high-porosity natural volcanic glass, formed as a result of blowing-up and hardening of magma, effused during the volcanic eruptions. It is formed as a result of such a quick hardening of lava, that minerals don’t have time to crystallize out of the molten mass. The average density of pumice is 150-800 kg/m3, it's chemically inert and fire-resistant. The softening temperature range is 1300-1400°C. In most cases by its chemical composition pumice belongs to acidic rocks and consists mostly of glass (the content of crystalline minerals is mostly less then 1%). The pore size of pumice is from fraction of millimeter to 3 mm, the shape of pores is round or prolate. The porosity of pumice amounts to 85-90 %. The ultimate compression strength amounts to 2,5 ... 40 MPa.

Tuff is the natural stone, related to the volcanic activity. It often contains the impurities of non-volcanic rocks. It has the porous structure and is considered the perfect material for decorative purposes. This rock possesses characteristics, due to which it has found wide application in building and architecture; it has agreeable texture and wide color range, heat- and sound-insulating properties, high strength and durability. Tuff is used for handicrafts and household goods production. Its density is 500-800 kg/m3, porosity – from 20 to 50 %, ultimate compression strength – from 10 to 60 MPa, heat conductivity – from 0,20 to 0,35 W/°C [8].

The analysis of these natural materials has shown that they have high strength properties, conditioned by their structure and texture. Pumice consists mainly of

amorphous volcanic glass (the crystalline phase is contained in the range of 1,0-1,5%), and tuff, on the contrary, contains mostly crystalline phases, and a small amount of amorphous phase.

Foam glass (cellular glass) is the closest technogenic analogue of pumice and tuff. The porosity of various types of cellular glass amounts to 80 - 95%, which provides the material with high heat-insulating properties – depending on the specific weight the heat conductivity varies in the range of 0,058 - 0,128 W/(m·°C).

So, nowadays in most of the developed countries the glass-based materials are preferred. Glass is an environmentally-clean, wasteless material, universally used for energy-efficient technologies. But for a wider application in building industry as a universal soundproof and structural insulating material it must be provided with higher strength, while keeping the high soundproof and heat-insulating properties.

Thus, as the matrix of glass composite we have chosen foam glass, and to regulate its texture and structure at the nano, micro and macro level it was modified in order to synthesize a material with new properties, by analogy with porous volcanic rocks. For this purpose we have developed the special nano-modifying additives, improving the strength characteristics of the foam glass at the micro level, when the glass matrix is reinforced with crystalline impurities (the crystalline phases 1-7 μm of size are segregated), creating the amorphous-crystalline lattice, and at the same time, it allows keeping the fine-porous structure (100-500 μm) at the macro level, which doesn't decrease the thermophysical and soundproof characteristics of the new composite material. According to the structure affinity law [9], to reduce the internal stresses in the bulk the modifying additives and the matrix should have the similar structure and composition at the nano-, micro- and macrolevels. So, introducing the finely-dispersed additives, based on technogenic crystalline quartz materials of various origin, into the foam glass allows creating a strong structural heat-insulating material (due to reinforcement), similar to the tuff, and at the same time it allows keeping the high thermophysical properties and low specific weight, as those of pumice.

The testing of theorems concerning designing the soundproof and heat-insulating materials was carried out by the example of foamglass-crystalline material, which was obtained by the traditional powder technology: as crystallization centers, reinforcing the foamglass lattice, the wet magnetic separation waste was used. This technogenic bulk raw material is noted by consisting of quartz of various origin: metamorphogenic chalcedonic quartz, which is highly reactive; dynamo-metamorphosed and contact-metamorphosed quartz, which has the more stable crystal lattice.

The amorphous-crystalline structure determines the high strength properties and thermal-physical characteristics of the material. The model of heat-insulating glass composite structure is presented in fig. 2.

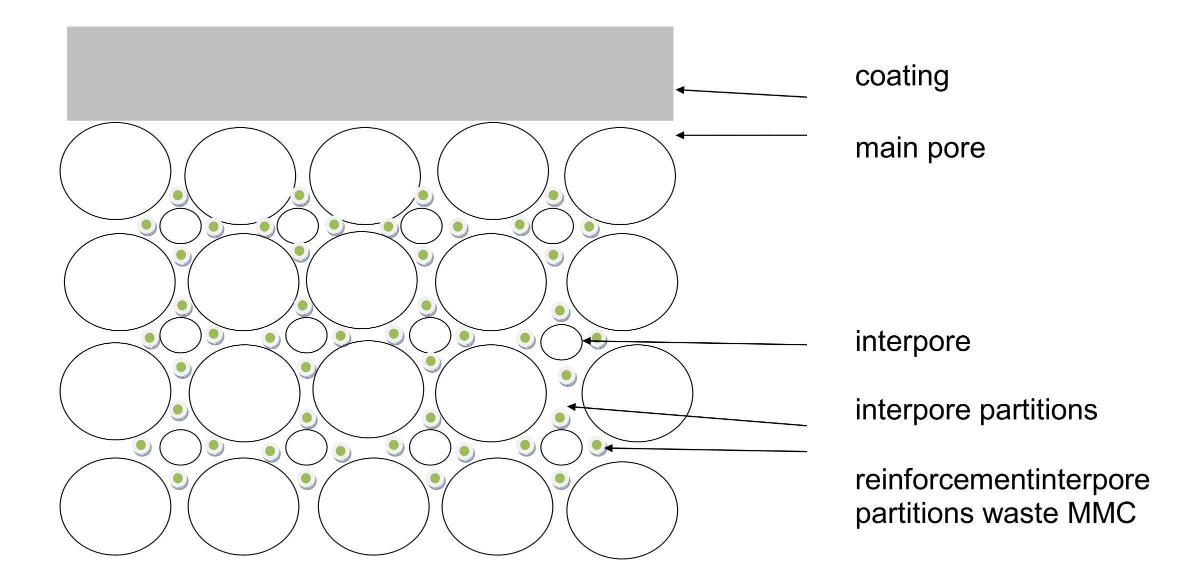


Fig. 2. The structure of heat-insulating constructional glass composite

To strengthen the walling material (glass composite) a finely-dispersed reinforcing crystalline component is added to glass matrix, and to improve the durability and reduce costs at installation the glass composite will have a plasma-chemical coating on the face surface.

This model is confirmed by the research, carried out by means of scanning electron microscopy. In the micrograph of a heat-insulating constructional glass composite sample, shown in fig.3, in the interpore partition we can see crystalline inclusions, reinforcing the matrix.

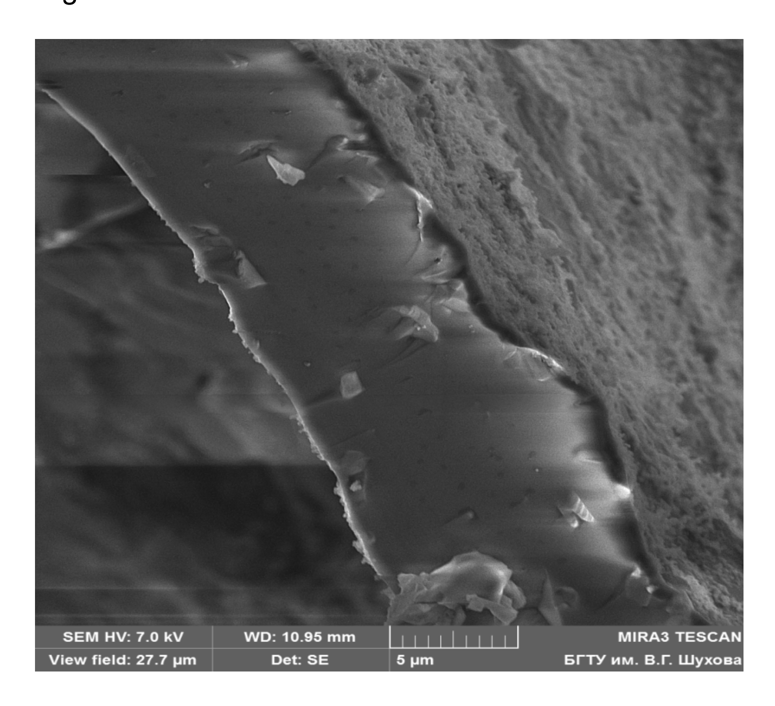


Fig. 3. Micrograph of heat-insulating constructional glass composite sample (interpore partition, reinforced with WMS waste)

The basic aesthetic and consumer properties and technical-performance characteristics of the obtained material are presented in tab. 1.

Table 1

Performance characteristics of the designed material

№ п/п	Property	Value
1	Acidresistance	AA class
2	Water resistance of the coating	III hydrolyticclass
3	Compressionstrength, MPa	6,03-6,5
4	Bendingstrength, MPa	2,16 – 2,24
5	Freeze-thawdurability, cycles	> 50
6	Heat conductivity, W/m·K	0,07-0,09
7	Density, kg/m^3	240-260
8	Waterabsorptioncapacity, %	<8

The application of foamglass-based heat-insulating composite with protective-decorative coating on the face surface in the building industry will allow erecting the more lightweight energy-saving constructions and thus developing areas on loose and boggy grounds, in hot and cold climate areas, reconstructing the existing buildings. At this all the buildings, constructions or structures, built with the use of heat-insulating glass composite, will provide the considerable mitigation of the damage at the adverse technogenic and environmental effects. The glass composite keeps all the basic unique properties of foam glass. In comparison with conventional heat-insulating building materials the glass composite is characterized by low heat conductivity, high strength and processing ease, as well as by ease of installation, environmental safety and longevity. Such a complex of properties is not possessed by any other known heat-insulating or constructional material [9].

The complex of glass composite properties – low heat conductivity, high strength, stability and technological effectiveness – makes this heat-insulating material virtually irreplaceable both in building industry, and in many other spheres.

Due to its cellular structure and vitreous properties, the heat-insulating glass composite is a sufficiently rigid and resilient material. Its ultimate compression strength is within the range from 2 to 6 MPa. At the same time this material lends itself favorably to machining, which allows producing items of any shape.

The blocks of heat-insulating constructional glass composite have the advantage of gas-concrete blocks and meet the requirements to heat-insulating properties of SNiP 23-02-2003 «BUILDINGS HEAT INSULATION». With account of performance standards requirements we have determined the admissible outline dimensions of glass composite blocks and carried out the comparative analysis with gas-concrete blocks (fig.4.).

1) 2)

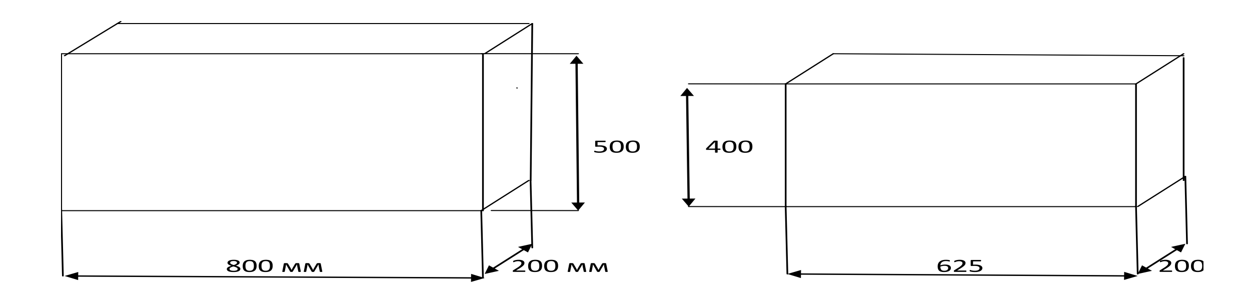


Fig. 4. Outline dimensions:

1- heat-insulating constructional glass composite; 2- gas-concrete blocks

Table 3 gives the comparative characteristics of the blocks.

Table 3

Comparative characteristics of glass composite and gas-concrete blocks

№	Material	Geometrical parameters , mm	Average density , kg/cm^3	Sample weight, kg	Mass performance standard, kg (SNiP23-02-2003)
1	AEROBEL gas-concrete blocks	600x400x200	500	25	notabove 32
2	Heat-insulating constructional glass composite	800x500x200	300	24	

The comparative analysis of a glass composite block and a gas-concrete block (fig. 4 and tab. 3) has demonstrated that a glass composite block weighs 24 kg, more or less similarly to a gas-concrete block (performance standard not above 32 kg), but due to lesser density the geometrical parameters at the same thickness are larger. This will allow decreasing the number of expansion masonry joints and reducing the load on foundation.

To reduce heat losses through the masonry joints one can use perlite and vermiculite sands, which are close in their heat-conductivity properties to the heat-insulating constructional glass composite

Thus, the use of theoretical provisions of the new scientific direction – geonics (geomimetics) permit to synthesize acoustic and structural-insulating glass-composites of new generation by introducing nano-modifying additives, which, possessing amorphous-crystalline framework, are superior to the source material (foam glass) by the strength while maintaining the acousticcharacteristics and thermal insulation parameters.The developed material can be implemented in the construction of pipelines as thermal insulation, as well as in residential construction as an acoustic and

thermal insulation structurally, especially for construction and operation in extreme conditions of the North and the Arctic.

Literature

1. Lesovik V. S. Geonica, genomatica. Examples in building materials science. Belgorod: BSTU, 2014. pp. 195

2. Lesovik V. S. Geonika (geomimetika) as the transdisciplinary direction of researches//the Higher education in Russia. 2014. No. 3. P. 77-83.

3. Lesovik V. S. Geonika (geomimetika) and problems of construction materials science. Belgorod: BSTU, 2014. P. 224-229.

4. Lesovik V. S. Technogenic metasomatism in construction material science / V. S. Lesovik // International collection of scientific papers "Building materials – 4C: composition, structure, condition and properties. Novosibirsk. 2015. P. 26-30.

5. Lesovik V. S., Belentsov YU.A., Kuprina A.A. Use of provisions geonick names at design of designs for work in the conditions of dynamic and seismic loadings // News of higher educational institutions. Construction. 2013. No. 2-3 (650-651). P. 121-126.

6. Minko N. I. Inorganic heat-insulating materials. Scientific bases and technology / N. I. Minko, O. V. Puchk, M. N. Stepanov, S. S. Vaysera. Belgorod: BSTU. 2014. pp. 263.

7. Ivanov N. I. Engineering acoustics. Theory and practice of fight against noise: Textbook / Ivanov N. I. 2013. pp. 432.

8. Logvinenko, N.V., 1984. Petrology of sedimentary rocks. Graduate School, pp: 414.

9. Lesovik V. S., Zagorodnyuk L.H., Chulkova I.L. The law of affinity of structures in materials science // Basic researches. 2014. No. 3-2. P. 267-271.

Authors:

Doctor of Technical Sciences, professor V.S Lesovik naukavs@mail.ru@mail.ru
Belgorod Shukhov State Technological University
Russia, 308012, Belgorod, Kostyukov str., 46.

Cand. of Technical Sciences O.V.Puchka, oleg8a@mail.ru
Belgorod Shukhov State Technological University
Russia, 308012, Belgorod, Kostyukov str., 46.

Cand. of Technical Sciences, Shubin I.L., shuig@mail.ru
Research and Scientific Institute
of Structural Physics (RSISP RAACS)
Russia, 127238, Moscow, Lokomotiv, 21

a postgraduate student, S.S. Vaysera vaisera_sergei@mail.ru
Belgorod Shukhov State Technological University
Russia, 308012, Belgorod, Kostyukov str., 46.

Florea, M.V.A, Brouwers H.J.H.

Treatment of incineration by-products for generating new building materials

1. Introduction

The aim of this project is to find an application for the 0-4 mm fraction of municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ash. MSWI bottom ash is a heterogeneous material, consisting of stony, glassy and ceramic particles, as well as ferrous and non-ferrous metallic fractions in lower amounts, and even unburnt materials. Its component oxides make it a suitable material for use in concrete/mortar mixtures. However, its unwanted contaminant elements need to be taken into account before this goal can be achieved.
There are two ways in which the bottom ash can be used as building material- either as concrete raw material, or as part of a prefabricated concrete product. For the first direction, the bottom ash will be characterized in terms of its physical (particle size distribution, water content, specific surface area, shape etc.) and chemical (composition, leaching, pozzolanity etc.) properties in order to assess its suitability as concrete constituent. For the second direction, washing treatments will be used in order to produce concrete that complies with the environmental legislation for building materials.

2. Experimental program

2.1. Raw Materials

At present, Municipal Solid Waste Incineration (MSWI) bottom ash is used in low-grade applications (e.g. road base) or landfilled. However, this material has a similar composition to cement and other concrete constituents, suggesting its applicability in this field.

Tab. 1: The oxide composition of the MSWI bottom ash in % mass, compared to the ones of commercially available binders (coal combustion fly ash, ground granulated blast furnace slag and CEM I 42.5N); R.O.=remaining oxides.

Oxide	MSWI bottom ash 2012	MSWI bottom ash 2013	Coal combustion fly ash	Blast furnace slag	CEM I 42.5 N
CaO	20	21	4.5	39	62
SiO_2	36.5	34	55	35	20
Al_2O_3	10.6	9.6	22	12.5	6
Fe_2O_3	15.4	16.8	8	9	3.5
MgO	2.2	2.5	2	0.5	1.5
SO_3	1.5	2.9	1.5	0.1	4.5
R.O.	13.8	13.2	7	3.9	2.5

Table 1 shows how the composition of the 0-4 mm bottom ash compares to the composition of commercially available binders (coal combustion fly ash, ground granulated blast furnace slag and a Portland cement, CEM I 42.5N). The selected bottom ash fraction has a composition very similar to blast furnace slag, which is the main component (70% by mass) of CEM III B, the most used cement type in the Netherlands. Moreover, due to properties such as high water demand, the use of MSWI bottom ash can lead to enhanced properties.

Tab. 2: Comparison between the leaching analysis of the MSWI bottom ash 0-4 mm and the requirements of the Soil Quality Regulation for shaped, non-shaped and IBC materials.

Element	MSWI bottom ash 2013 (mg/kg)	MSWI bottom ash 2010 (mg/kg)	Shaped materials (mg/m^2)	Non-shaped materials (mg/kg)	Isolation IBC materials (mg/kg)
Antimony (Sb)	0.22	0.15	8.7	0.32	0.7
Arsenic (As)	<0.05	<0.05	260	0.9	2
Barium (Ba)	0.69	0.27	1500	22	100
Cadmium (Cd)	<0.001	<0.001	3.8	0.04	0.06
Chromium (Cr)	0.12	<0.05	120	0.63	7
Cobalt (Co)	<0.03	<0.03	60	0.54	2.4
Copper (Cu)	*14*	*5.8*	98	0.9	10
Mercury (Hg)	<0.0004	<0.0004	1.5	0.02	0.08
Nickel (Ni)	0.24	0.18	81	0.44	2.1
Molybdenum (Mo)	*1.1*	*1.1*	144	1	15
Lead (Pb)	<0.1	<0.1	400	2.3	8.3
Selenium (Se)	<0.007	<0.007	4.8	0.15	3
Tin (Sn)	<0.02	<0.02	50	0.4	2.3
Vanadium (V)	<0.1	<0.1	320	1.8	20
Zinc (Zn)	0.48	<0.2	800	4.5	14
Chloride (Cl^-)	*6200*	*5800*	110000	616	8800
Fluoride (F^-)	2.4	2	2500	55	1500
Sulphate (SO_4^{2-})	1700	*8200*	165000	1730	20000

An important aspect taken into account is the environmental impact of this by-product, since both concrete constituents and final concrete products need to comply with the legislation in force. Therefore, the leaching of contaminants needs to be studied, and its interaction with the hydration of cement quantified.

In the Netherlands, there are two legislative documents that regulate the use of materials: Soil Quality Decree [1] and the Landfill Ban Decree [2]. Both decrees specify acceptable emission levels of both inorganic and organic compounds. The Soil Quality Decree sets limits for the composition and leaching of granular materials, designated as ‘non-shaped’, with respect to chloride, mercury, molybdenum and strontium, for example. If these requirements are not met, the granular material is considered as ‘waste’, and landfill of these materials is a remaining option. The composition and leaching are also leading in selecting the type of applicable landfill, namely for mineral or hazardous waste, and the relevant safety measures as laid down by the Landfill Ban Decree. By stabilization, e.g. combining different materials and adding primary binders (quicklime/hemi-hydrate/cement), a granular (‘non-shaped’) or a shaped product can be obtained for non-hazardous landfill, and sometimes it is even possible that the treated material meets the Soil Quality Decree requirements of a building material [3–7]. Table 2 compares the leaching of the MSWI bottom ash fraction 0-4 mm to the requirements of the Soil Quality Regulation.
The problem-contaminants of the selected bottom ash are antimony, copper, molybdenum and chlorides (highlighted in italics in Table 2). Copper oxide forms a heterogeneous solution with the clinker mineral C_3A and is physically entrapped by C_3A hydration products [8]. Kindness et al. [9] studied the immobilization of molybdenum using both model cement systems (mixtures of C_3S, C_2S, C_3A and gypsum) and real cement systems (Ordinary Portland Cement and Ground Blast Furnace Slag). After hardening of these systems in the presence of 2000 ppm molybdenum, the larger part was bound, while the rest stayed in solution as molybdate MoO_4^{2-}. Both antimony and chlorides are known to have an accelerating effect on cement hydration [10].

2.2. Experimental Process

The particle size distribution (PSD) was determined through dry sieving. The bottom ash samples were the divided by dry sieving into 3 fractions: 0-0.125 mm, 0.125-1 mm and 1-4 mm. Each of the resulting 3 fractions was dried at 105 °C, milled to fine powder and analyzed by XRF using the OMNIAN method. Two additional fractions, 0.125-4 mm of each sample, were also analyzed for validating the measurements, with excellent results.
The following parameters were used for the washing treatment: liquid to solid ratio L/S=2, shaking speed 250 rpm, and a duration of treatment of 2 hours. Distilled water was used for the process and a shaking table Stuart SSL2 was employed, using a horizontal shaking movement for the washing of the three samples. XRF was employed to analyze the content of the solid samples after washing.
The chlorides form the leachates are automatically titrated (Titrino Metrohm 785 DMP) using a silver nitrate solution 0.01 M. Equation (1) represents the chemical process that takes place:

$$Cl^- + AgNO_3 \rightarrow AgCl + NO_3^- \quad (1)$$

Silver chloride is formed as reaction product; the solubility of this chloride is very low, meaning that it will precipitate the chloride ions from the solution. The amount of needed silver nitrate is quantified, and based on it the amount of chlorides leached out of the bottom ash can be computed back, in mg Cl/ kg bottom ash.

3. Results and discussion

Figure 1 shows the PSD of the MSWI bottom ash on a logarithmic scale. Before sieving, the material was dried overnight at 105 °C to facilitate the dry sieving.

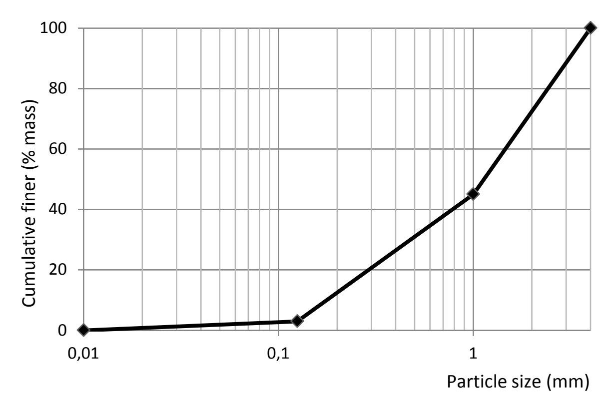


Fig. 1: Particle size distributions of the fresh bottom ash on a logarithmic scale

The cumulative PSDs of the fresh contains only 5.2% of the mass being represented by particles under 0.125 mm, while 65% by mass of the particles are over 1 mm.
It can be observed from Table 3 that there is a strong connection between the concentration of each constituent and the particle size. Some of the constituents have an ascending trend, increasing in concentration with the increase of particle size: Si, Fe, Mg (characteristic of natural gravel, for instance), while others have a descending trend: Ca, Al, Cu, S, Cl. The latter trend has been observed in literature for most anions and heavy metals, but on a larger particle size range [11,12].

Tab. 3: The oxide composition of the MSWI bottom ash in % mass, determined by XRF using the OMNIAN method; R.O.=remaining oxides.

Oxide	MSWI bottom ash 0-0.125 mm	MSWI bottom ash 0.125-1 mm	MSWI bottom ash 1-4 mm	MSWI bottom ash 0-4 mm
CaO	44.7	34.9	28.2	33.1
SiO_2	12.1	21.7	27.4	23.2
Al_2O_3	8.1	8.4	7.7	8.2
Fe_2O_3	14.8	17.1	19.3	17.7
MgO	1.4	1.7	2.4	1.9
CuO	0.6	0.5	0.5	0.5
SO_3	6.1	5.0	2.9	4.4
Cl	2.4	1.7	1.0	1.5
R.O.	9.8	9.0	10.6	9.5

The current results demonstrate that this is also applicable on narrower PSDs, suggesting that the material can be further improved by removing the smallest (and implicitly more contaminated) size fraction. Figure 2 shows the variation of constituent concentration with particle size. Figure 2d shows the cumulative distribution of SiO_2 in the two bottom ash samples, the percentage of each fraction by mass being correlated with its silica content. Taking the PSD into account renders identical distributions for all oxides and anions for the two bottom ash sources, which indicates that the two samples can be considered equivalent in terms of composition in further research.
Given the results above, the following steps were proposed: the washing of the 0.125-1 mm and 1-4 mm fractions, as well as separately washing the complete 0-4 bottom ash sample. The finest fraction represents only 3-5% by mass of the total PSD and, because of its high contaminant concentrations, will not be upgraded. The 0.125-1 mm fraction has a PSD equivalent to that of a 0-1 sand, and is expected to be used as sand replacement after an optimized washing step. The 1-4 mm fraction is the cleanest in terms of contaminants and could also be used as sand replacement in mortar/concrete mixes, after its leaching is brought under the legal requirements. The investigation of the complete PSD is attempted in order to find a single solution for the whole sample, which would be technically easier to employ in practice.
A first observation after the washing and filtering of the three samples was that a lot more fines were generated through this process than were separated through dry sieving. Table 4 shows the mass percentage of fines in each fraction before and after the washing process.
The difference between the percentages of fines determined for the washing treatment and for the initial PSD during characterization can be due to the heterogeneity of the material and to the sampling method. In any case, the 0.125-1 and 1-4 mm fractions do not contain any fine particles (under 0.125 mm) after the dry sieving process. However, after the washing treatment, the amount of fine particles separated is relatively high.

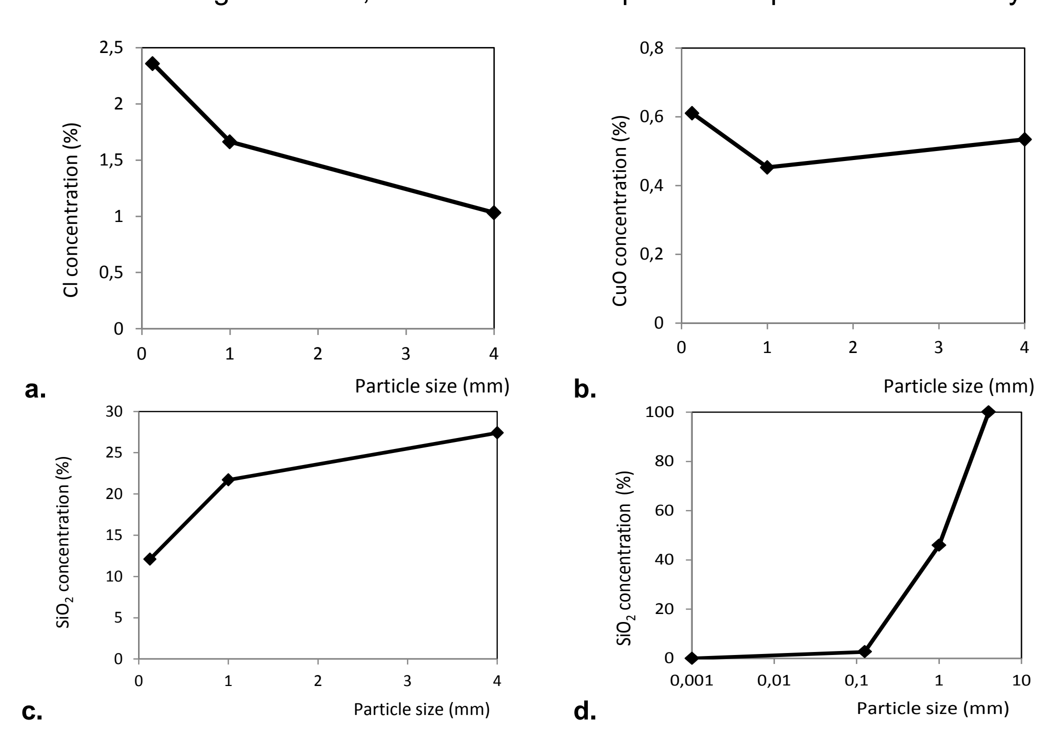


Fig. 2: The distribution of constituents in the bottom ash fractions: a. Cl, b. CuO, c. SiO_2, d. cumulative SiO_2

Furthermore, fine particles were lost also during the filtering process, and are expected to be able to separate even more fine particles through a dry sieving of the coarser fraction after washing and drying.

Another observation is the remarkable similarity between the three separated fine fraction regardless of the size of the initial fraction that was washed, on one side, and the composition of the 0-0.125 mm fraction of the unwashed bottom ash (Table 3), on the other. The main differences between these washed fine fractions and the original one is, as expected, the decrease in the content of certain contaminants: Cu, SO_3 and Cl^-. Another difference is the slightly modified Al/Fe ratio, which can be explained by the fact that some of the iron cations have been removed by the washing process.

Tab. 4: Amount of fines (<0.125 mm) in each bottom ash fraction before and after washing

Size fraction	MSWI bottom ash (%mass)	MSWI washed bottom ash (%mass)
0.125-1 mm	0	18
1-4 mm	0	8
0-4 mm	2.7	19

When comparing the three coarse fractions, the same similarity in composition can be observed; however, the differences are more notable, with the 0-4 washed coarse fraction having average values in between the ones of the 0.125-1 mm and 1-4 mm washed coarse fractions. This was to be expected, because the 0-4 mm sample is composed roughly of 50% by mass of each of the other two fractions. When comparing the three washed coarser fractions to their unwashed correspondents (Table 3), the same trend as in the case of the fine fractions can be observed: Cu, SO_3 and Cl^- decrease in concentration with the increase of particle size, together with Ca and Fe, which suggests an association of these two cations with the anions, while Si, Al and Mg are present in higher concentrations as the particle size increases. The latter can be explained by the generation of “cleaner” coarser fractions, through the removal of contaminants.

An XRD analysis could bring more insights into the mineralogy of the samples. Another important observation concerns the cumulative distribution of components in the washed fractions. Similar to the validation of the compositions of the original (unwashed) bottom ash fractions, a computation of cumulative distributions was used to validate the washed compositions. The split into fine and coarse fractions of the washed 0.125-1 mm and 1-4 mm samples were taken into account (Table 5) and re-combined; the resulting cumulative compositions compared to the ones of the 0-4 washed fractions (fine and coarse). However, this time these validations lead to interesting results. When comparing just the fine fractions, as expected, the 0-4 mm washed fine fraction has a composition very close to an average of the 0.125-1 mm and 1-4 mm fine fractions (because also their contribution in the whole 0-4 fraction was almost equal). The same holds true for the coarse washed fractions. However, when taking into account the cumulative distributions using the mass split described in Table 5, the results do not fit to the initial, unwashed fractions. Some of the constituents were removed through the washing process, which explains the mismatch, but the content of

SiO_2, which should not have been leached out, can be used as an equivalent internal standard for validation.

Tab. 5: Composition of all separated fractions after washing in % mass; each initial fraction has been divided into fine and coarse fractions as explained above

Oxide	MSWI bottom ash 0.125-1 mm Fine	MSWI bottom ash 0.125-1 mm Coarse	MSWI bottom ash 1-4 mm Fine	MSWI bottom ash 1-4 mm Coarse	MSWI bottom ash 0-4 mm Fine	MSWI bottom ash 0-4 mm Coarse
CaO	45.7	21.6	41.3	18.2	43.3	20.6
SiO_2	13.8	35.0	15.8	38.4	15.4	35.1
Al_2O_3	17.0	16.1	20.5	14.4	17.7	14.5
Fe_2O_3	6.5	11.3	4.4	10.8	7.0	12.8
MgO	2.6	3.8	3.5	5.2	2.9	3.4
CuO	0.6	0.3	0.4	0.3	0.5	0.3
SO_3	5.9	3.4	6.6	2.5	5.8	2.7
Cl	0.4	0.2	0.4	0.2	0.4	0.2
R.O.	7.5	8.3	7.1	10.0	7.0	10.4

This possibility needs to be investigated further, by measuring the SiO_2 content using DSC [13, 14] and analyzing the leachate in order to compute a total mass balance after the washing step.

4. Conclusions

MSWI bottom ash 0-4 was analyzed and treated in order to become a building material. The contaminants that leached more than the Dutch legal limit were Cu, Mo, Cl^- and SO_4^{2-}. It was shown that the distribution of the contaminants follows certain trends with particle size distribution.
After a washing step, the contaminant anions were shown to be drastically reduced in the final samples. The washing process generated significant amounts of fines which were not present before this step, by liberating fines from the larger particles. Regardless of the size fractions from which they were separated, these fines has a similar composition to the initial bottom ash fine fraction.
A global conclusion from these washed compositions is that certain elements, such as Fe, SO_3, Cl, K, are easily removed by washing, which suggests that they were probably present in anionic combinations (which are soluble in water). An XRD analysis could bring more insights into the mineralogy of the samples. Leaching tests will be performed to study the reduction of the contaminant cations. DSC measurements should be performed in order to relate the internal silica content to leached out elements and compute a mass balance for each element after the washing process.

References

[1] Soil Quality Regulation - Regeling bodemkwaliteit , *VROM, Den Haag: Ruimte en Milieu. Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordeling en Milieubeheer*, 2013.

[2] Landfill Ban Decree - Besluit stortplaatsen en stortverboden afvalstoffen,*VROM, Den Haag: Ruimte en Milieu. Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordeling en Milieubeheer*, 2012.

[3] A.C.J. De Korte, H.J.H. Brouwers, Production of non-constructive concrete blocks using contaminated soils, *Constr. Build. Mater.* 23 (2009) 3564–3578.

[4] H.J.H. Brouwers, D.C.M. Augustijn, B. Krikke, A. Honders, Use of cement and quicklime to accelerate ripening and immobilize contaminated dredging sludge, *J. Hazard. Mater.* 145 (2007) 8–16.

[5] R.J. van Eijk, H.J.H. Brouwers, Study of the relation between hydrated Portland cement composition and leaching resistance, *Cem. Concr. Res.* 28 (1998) 815–828.

[6] R.J. van Eijk, H.J.H. Brouwers, Prediction of hydroxyl concentrations in cement pore water using a numerical cement hydration model, *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 1801–1806.

[7] R.J. van Eijk, H.J.H. Brouwers, Modelling the effects of waste components on cement hydration, *Waste Manag.* 21 (2001) 279–284.

[8] T. Lin, C. Lin, W.J. Wei, Mechanisms of metal stabilization in cementitious matrix: Interaction of dicalcium silicate (C_2S) paste and copper oxide, *Toxicol. Environ. Chem.* 43 (1994) 51–62.

[9] A. Kindness, A. Macias, F.P. Glasser, Immobilization of chromium in cement matrices, *Waste Manag.* 14 (1994) 3–11.

[10] V.S. Ramachandran, *Concrete Admixtures Handbook, 2nd Ed.: Properties, Science and Technology*, William Andrew, Incorporated, 1996.

[11] J.M. Chimenos, M. Segarra, M.A. Fernandez, F. Espiell, Characterization of the bottom ash in municipal solid waste incinerator., *J. Hazard. Mater.* 64 (1999) 211–222.

[12] U. Müller, K. Rübner, The microstructure of concrete made with municipal waste incinerator bottom ash as an aggregate component, *Cem. Concr. Res.* 36 (2006) 1434–1443. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.03.023.

[13] M.V.A. Florea, H.J.H. Brouwers, Properties of various size fractions of crushed concrete related to process conditions and re-use, *Cem. Concr. Res.* 52 (2013) 11–21.

[14] M.V.A. Florea, Z. Ning, H.J.H. Brouwers, Activation of liberated concrete fines and their application in mortars, *Constr. Build. Mater.* 50 (2014) 1–12.

Authors:

dr. Dipl.-Ing. M.V.A.Florea m.v.a.florea@tue.nl
prof.dr.ir. H.J.H. Brouwers jos.brouwers@tue.nl

Eindhoven University of Technology
P.O. Box 513
5600 MB Eindhoven, the Netherlands


Erobere
deine Stadt!



ECHT.
STARK.
GRÜN.
HEIDELBERGCEM
MAN
www.heidelbergcement.de
HEIDELBERGCEMENT

Good bye

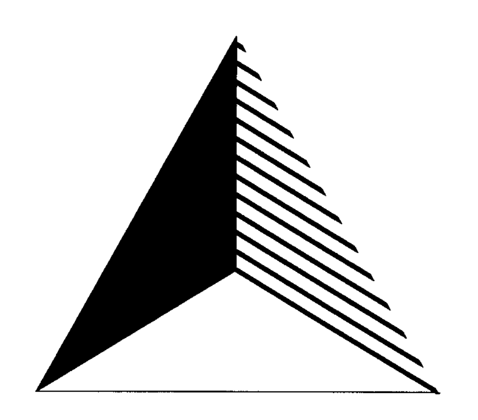
Auf Wiedersehen

До свидания

zur

20. Internationale Baustofftagung

Weimar, 12.-14. September 2018



Mehr Informationen: www.ibausil.de

Wir nehmen Ihre Vortragswünsche bis zum 1. November 2017 entgegen.

Informieren Sie bitte auch Ihre Kollegen!